



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTADE DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA E ENXEÑERÍA QUÍMICA I

Síntesis verde de nanopartículas para la eliminación de colorantes en medios acuosos.

Síntese verde de nanopartículas para a eliminación de colorantes en medios acuosos.

Green synthesis of nanoparticles to remove dyes in aqueous media.

Trabajo de Fin de Grado

Iago Neira García

Grado en Química

Directores: Roberto Herrero Rodríguez y José Luis Barriada Pereira

A Coruña, Junio 2015

ROBERTO HERRERO RODRÍGUEZ, Profesor Titular do Departamento de Química Física e Enxeñería Química I da Universidade da Coruña e JOSÉ LUIS BARRIADA PEREIRA, Profesor Titular do Departamento de Química Física e Enxeñería Química I da Universidade da Coruña

CERTIFICAN

que o presente traballo de fin de grado titulado “*Síntese verde de nanopartículas para a eliminación de colorantes en medios acuosos*”, foi realizado por Iago Neira García no Departamento de Química Física e Enxeñería Química I, e, como directores do mesmo, autorizan a súa presentación como Traballo de Fin de Grado a fin de que poida ser xulgada polo tribunal correspondente.

E para que así conste, expídese a presente na Coruña, 19 de xuño do 2015.

Fdo. Roberto Herrero Rodríguez

Fdo. José Luis Barriada Pereira

Agradecimientos

En primer lugar, agradecer a mis directores del Trabajo de Fin de Grado, los Doctores Roberto Herrero y José Luis Barriada, por su gran ayuda y por frases como “Alguien tiene que suspender...” o “Yo creo que tenemos un gafe en el laboratorio” que me motivaban a trabajar mejor.

A la futura doctora María Martínez Cabanas que tras muchas horas en el laboratorio trabajando y riéndonos me ayudó en todo lo que pudo y, si estáis leyendo este trabajo, es gracias a su gran ayuda.

A mis compañeros del grupo de Fisicoquímica de Aguas Naturales, en especial a Javier Folgoso, por las conversaciones, chistes y trabajos en equipo, como hacer disoluciones de 5L, que amenizaron tantas horas de laboratorio juntos.

A mis compañeros químicos por tantas cenas, fiestas y vacaciones juntos y porque, día a día tras 4 años de carrera, han estado ahí tanto en los buenos como en los malos momentos.

También a aquellos que me proponían ‘ir a tomar algo’ hasta las tantas de la madrugada días alternativos, como domingos o martes, simplemente por romper con la rutina y siempre acababan convenciéndome.

A mi familia, en especial a mi madre, por ser la única persona que puede hacerme reír, sea cual sea la situación, y por ayudarme siempre en todo lo que puede.

Finalmente, a mi novia, esa que cada día hace que la vida me resulte más fácil, que me cuida como nadie y que me pone de los nervios como ninguna. Muchas gracias por estar a mi lado.

Resumen:

La presencia de sustancias químicas tales como colorantes en los medios acuosos, constituye un grave problema medioambiental dada su elevada toxicidad y baja biodegradabilidad.

En las últimas décadas la síntesis de nanopartículas ha experimentado un gran avance debido al elevado número de aplicaciones de las mismas en campos como la cosmética, la industria y en especial el medioambiente.

En el presente estudio se lleva a cabo la síntesis de nanopartículas empleando sustancias químicas de origen natural como los extractos de algunas plantas en vez de reductores peligrosos como borohidruro sódico (NaBH_4). El principal objetivo es la obtención de nanopartículas de Fe (FeNPs) y de plata (AgNPs) mediante la reducción de sales metálicas con extracto de eucalipto. La caracterización de las partículas se realiza empleando distintas técnicas como por ejemplo la Microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía ultravioleta-visible, turbidimetría y DLS (dispersión de luz dinámica).

Se evalúa el efecto de las FeNPs y AgNPs en el proceso de degradación de colorantes en medios acuosos, también se ensayan procesos de oxidación tipo Fenton mediante la adición de peróxido de hidrógeno a la mezcla de nanopartículas. Además se llevan a cabo diversos estudios cinéticos para optimizar los parámetros de interés en la degradación del colorante como son la concentración de peróxido de hidrógeno o cantidad de nanopartículas.

De este modo, se observa que el uso de tecnologías avanzadas de oxidación como las reacciones tipo Fenton, en presencia de nanopartículas, muestran gran eficacia en la descontaminación de aguas.

Resumo:

A aparición de substancias químicas coma os colorantes nos medios acuosos, constitúe un grave problema medioambiental dada a súa elevada toxicidade e baixa biodegradabilidade.

Nas últimas décadas a síntese de nanopartículas experimentou un gran avance debido ao elevado número de aplicacións das mesmas en campos como a cosmética, a industria e especialmente no medioambiente.

No presente estudo lévase a cabo a síntese de nanopartículas empregando substancias químicas de orixe natural coma os extractos dalgunhas plantas en lugar de reductores perigosos tales coma o borohidruro sódico (NaBH_4). O principal obxectivo é a obtención de nanopartículas de ferro (FeNPs) e de prata (AgNPs) mediante a redución de sales metálicas con extracto de eucalipto. A caracterización das partículas realízase empregando diferentes técnicas coma por exemplo a microscopía electrónica

de transmisión (TEM), espectroscopía ultravioleta-visible, turbidimetría e DLS (dispersión de luz dinámica).

Evalúase o efecto das FeNPs e AgNPs no proceso de degradación de colorantes en medios acuosos, tamén se ensaian procesos de oxidación tipo Fenton mediante a adición de peróxido de hidróxeno á mezcla de nanopartículas. Ademáis lévanse a cabo diversos estudos cinéticos para optimizar os parámetros de interese na degradación do colorante, coma a concentración de peróxido ou a cantidade de nanopartículas.

De esta maneira, obsérvase que o uso de tecnoloxías avanzadas de oxidación como as reaccións tipo Fenton en presenza de nanopartículas, amosan gran eficacia na descontaminación de auga.

Summary:

The occurrence of chemicals such as dyes is a serious environmental problem for aqueous media because of its high toxicity and low biodegradability.

In recent decades the synthesis of nanoparticles has experienced a great development due to the high number of applications in many fields, such as cosmetics, industry and environment.

In this study a natural synthesis of nanoparticles is carried out using extracts from plants instead of hazardous chemicals like sodium borohydride (NaBH_4). The main objective is to obtain nanoparticles of iron (FeNPs) and silver (AgNPs) by reduction of metal salts with eucalyptus extract. The characterization of the particles is developed using different techniques such as transmission electron microscopy (TEM), UV-Visible spectroscopy, turbidimetry and DLS (dynamic light scattering).

The effect of AgNPs and FeNPs in the process of degradation of dyes is evaluated, Fenton-type oxidation processes are also tested by adding hydrogen peroxide to the mixture of nanoparticles. Furthermore kinetic studies are developed to optimize certain parameters in dye degradation process, for example the hydrogen peroxide concentration or the amount of nanoparticles. Obtained results show the high efficiency of the Fenton oxidation reactions in decontamination of water.

Cronograma:

[illegible]

Índice

| | |
|--|----|
| 1. Objetivos..... | 3 |
| 2. Revisión bibliográfica | 7 |
| 2.1. Nanociencia y Nanotecnología: | 7 |
| 2.2. Síntesis verde de nanopartículas: | 9 |
| 2.3. Eucalipto: | 9 |
| 2.4. Nanopartículas: | 11 |
| 2.4.1. Hierro: | 11 |
| 2.4.2. Plata: | 13 |
| 2.5. Caracterización de las nanopartículas: | 14 |
| 2.5.1. Dispersión de Luz Dinámica (DLS): | 15 |
| 2.5.2. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM): | 16 |
| 2.6. Descontaminación de aguas: | 16 |
| 2.6.1. Azul de bromotimol: | 16 |
| 2.6.2. Adsorción: | 17 |
| 2.6.3. Método Fenton: | 18 |
| 3. Parte experimental | 25 |
| 3.1. Materiales: | 25 |
| 3.2. Reactivos: | 26 |
| 3.3. Síntesis de nanopartículas de hierro: | 26 |
| 3.4. Síntesis de nanopartículas de plata: | 27 |
| 3.4.1. Síntesis en medio acuoso: | 27 |
| 3.4.2. Síntesis en medio amoniacal: | 27 |
| 3.5. Caracterización de las nanopartículas: | 28 |
| 3.5.1. UV-VIS: | 28 |
| 3.5.2. Análisis de tamaño de partícula: | 29 |
| 3.5.3. Turbidez de la muestra: | 29 |
| 3.5.4. TEM: | 29 |
| 3.6. Eliminación del colorante azul de bromotimol: | 29 |
| 3.6.1. Medidas de adsorción: | 29 |
| 3.6.2. Método Fenton: | 30 |
| 4. Resultados y discusión: | 35 |

| | | |
|--------|--|----|
| 4.1. | Síntesis de nanopartículas de hierro: | 35 |
| 4.2. | Síntesis de nanopartículas de plata: | 39 |
| 4.2.1. | Síntesis en medio acuoso: | 39 |
| 4.2.2. | Síntesis en medio amoniacal: | 46 |
| 4.3. | Eliminación del colorante azul de bromotimol:..... | 53 |
| 4.3.1. | Medidas de adsorción: | 55 |
| 4.3.2. | Método Fenton: | 56 |
| 5. | Conclusiones..... | 67 |

1.Objetivos

1. Objetivos

Los objetivos principales de este trabajo son:

- La síntesis de nanopartículas de hierro y de plata utilizando química verde en lugar de reductores químicos peligrosos para el medio ambiente.
- La caracterización de las nanopartículas obtenidas mediante técnicas como microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía Ultravioleta-Visible, turbidimetría y DLS (dispersión de luz dinámica).
- La búsqueda de aplicaciones de las nanopartículas sintetizadas para la descontaminación de aguas.

2. Revisión bibliográfica:

2. Revisión bibliográfica

2.1. Nanociencia y Nanotecnología:

El desarrollo de la nanociencia se inició en el año 1959 con las investigaciones del ganador del premio Nobel *Richard Feynman*. Desde ese momento, la comunidad científica ha estudiado el papel que la nanotecnología puede jugar en todos los aspectos de la sociedad. El gran interés de esta rama proviene de la posibilidad de controlar las propiedades macroscópicas de un material de la misma forma que en escala nanométrica. Los nanomateriales son aquellos materiales con unidades estructurales básicas como granos, fibras, partículas u otros componentes que al menos en una dimensión son más pequeñas de 100 nm. Estos nanomateriales pueden ser ensamblados en nanotubos o nanofibras de tal manera que además de la reducción del tamaño, también se favorece una mayor superficie de contacto dando lugar a propiedades fisicoquímicas superiores (mecánicas, eléctricas, magnéticas, ópticas , catalíticas...) y favoreciendo el desarrollo de aplicaciones en campos tan diversos como la biomedicina, electrónica , informática, etc.¹

Otra aplicación de gran importancia de la nanociencia es la descontaminación medioambiental, esto se debe a que el pequeño tamaño de las nanopartículas hace que puedan ser transportadas fácilmente por el flujo de aguas subterráneas y además permanezcan en suspensión largos periodos de tiempo pudiendo llegar a establecer una zona de tratamiento in situ. Alternativamente, las nanopartículas pueden ser ancladas sobre una matriz sólida tal como carbón activado o zeolita para el tratamiento mejorado de agua, aguas residuales o corrientes de procesos gaseosos².

De forma general, las nanopartículas (NPs) suelen clasificarse en dos grupos:

- Orgánicas: como los fullerenos y los nanotubos de carbono.
- Inorgánicas: en las que se incluyen óxidos metálicos (óxido de zinc, óxido de hierro, dióxido de titanio, etc.), metales (oro, plata o hierro) y “quantum dots” (puntos cuánticos) (sulfuro de cadmio, seleniuro de cadmio,...)³

1 Zhan, L. and T. J. Webster (2009). "Nanotechnology and nanomaterials: Promises for improved tissue regeneration." *Nano Today* 4(1): 66-80.

2 Zhang, W. X. (2003). "Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview." *Journal of Nanoparticle Research* 5(3-4): 323-332.

3 Peralta-Videa, J.R., Zhao, L., Lopez-Moreno, M.L., de la Rosa, G., Hong, J., Gardea-Torresdey, J.L. (2011). "Nanomaterials and the environment: A review for the biennium 2008–2010." *Journal of Hazardous Materials* 186(1): 1-15.

Las nanopartículas pueden ser sintetizadas mediante dos tipos de procedimientos:

- estrategias *Top-down*: Las nanopartículas son generadas usando métodos físicos como la abrasión o la molienda.
- estrategias *Bottom-up*: Estos métodos utilizan como base componentes moleculares que, mediante reacciones químicas dan lugar a agrupaciones más complejas. Este método permite la obtención de nanopartículas con la forma y el tamaño de partícula controlado.

El método más habitual para la síntesis de NPs inorgánicas es la reducción de sales metálicas. Durante el proceso de reducción, los parámetros cinéticos de crecimiento se controlan a través de distintas estrategias como son la baja concentración del agente precursor (aumentando la distancia de difusión), la naturaleza del disolvente (mayor viscosidad del disolvente), la presencia de un agente reductor débil (menor potencial de reducción) y un control apropiado del crecimiento de la superficie con un agente estabilizador (controlando la reactividad de la superficie). Los agentes estabilizadores pueden ser moléculas orgánicas, polímeros o moléculas biológicas. Estos agentes suelen actuar provocando una estabilización electrostática (generando carga en la superficie de la nanopartícula) o una estabilización estérica (anclando sobre la superficie de la nanopartícula largas cadenas hidrocarbonadas)⁴.

Además de sintetizar las nanopartículas, hay que conseguir que se mantengan estables para su utilización en la descontaminación de aguas. En medio acuoso, ciertos parámetros como la fuerza iónica, la dureza, el pH, la demanda biológica de oxígeno, o la presencia de materia orgánica pueden modificar el comportamiento de las NPs. Por tanto, hay que tener en cuenta la influencia de cada uno de esos parámetros para la elección del mejor estabilizador.

Como alternativa al uso de reductores químicos para la síntesis de NPs surge la utilización de materiales de origen natural como plantas o extractos de las mismas. Estos materiales contienen en sus estructuras compuestos fenólicos, taninos o terpenos que pueden actuar como reductores para la síntesis de NPs metálicas. La utilización de estos materiales de origen vegetal representa una alternativa muy interesante a la hora de sintetizar NPs. No sólo se trata de un método alternativo al empleo de reactivos químicos, sino que resulta muy ventajoso desde un punto de vista económico. Considerando que estos materiales

4 Pradeep, T., Anshup. (2009). "Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review." *Thin Solid Films*, **517**(24), 6441-6478.

constituyen un recurso renovable, el empleo de extractos vegetales aúna aspectos tan interesantes como son su atractivo económico y su carácter sostenible⁵.

2.2. Síntesis verde de nanopartículas:

La síntesis de materiales a escala nanométrica es un proceso complejo y muchas veces requiere un alto consumo de reactivos químicos, lo que implica un elevado coste además del daño ambiental asociado. Para solventar estos problemas surge la biosíntesis de nanopartículas como alternativa a los métodos clásicos de síntesis. Esta se basa en la reducción de metales mediante especies naturales con poder antioxidante en lugar de reductores químicos como el borohidruro sódico (NaBH_4).

Uno de los pilares fundamentales de la síntesis verde es la utilización de plantas para la obtención de extractos con alto poder antioxidante como polifenoles, azúcares reducidos, bases nitrogenadas y aminoácidos; que son capaces de reducir cationes en una disolución de sal metálica. La reducción inicial de iones metálicos induce a la formación de centros de nucleación, estos centros secuestran iones metálicos adicionales y también incorporan lugares vecinos de nucleación que, a veces, conducen a la formación de nanopartículas. Además como estas partículas están asociadas a restos orgánicos de los extractos de plantas, en ocasiones, se consigue estabilizar esas partículas de tamaño nanométrico e impedir que se agreguen⁶. Otra gran ventaja que presenta el empleo de métodos de química verde es la posibilidad de controlar el tamaño de las nanopartículas variando la concentración de extracto vegetal empleado sin necesidad de usar agentes surfactantes, estabilizantes o plantillas⁷. En este trabajo se lleva a cabo la síntesis verde de nanopartículas utilizando extractos de eucalipto para la reducción de sales metálicas.

2.3. Eucalipto:

El *Eucalyptus globulus* es una planta de la familia Myrtaceae comúnmente denominado eucalipto azul. Esta especie crece en diferentes partes del mundo y entre sus distintas aplicaciones destaca su actividad medicinal y terapéutica.

5 Mittal, A.K., Chisti, Y., Banerjee, U.C. 2013. "Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts." *Biotechnology Advances*, **31**(2), 346-356.

6 Makarov, V. V., et al. (2014). "Biosynthesis of stable iron oxide nanoparticles in aqueous extracts of hordeum vulgare and rumex acetosa plants." *Langmuir* **30**(20): 5982-5988.

7 Hebbalalu, D., et al. (2013). "Greener techniques for the synthesis of silver nanoparticles using plant extracts, enzymes, bacteria, biodegradable polymers, and microwaves." *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **1**(7): 703-712.



Figura 1. Hojas de eucalipto.

Las hojas de esta planta contienen mayoritariamente compuestos orgánicos polifenólicos^{8,9}; bajo el término de polifenoles o compuestos fenólicos se engloba un gran número de sustancias sumamente heterogéneas, caracterizadas por poseer en su estructura uno o varios anillos aromáticos con uno o más grupos hidroxilo, como sustituyentes. De acuerdo con la clasificación de HARBORNE y SIMMONDS (1964)¹⁰, los compuestos fenólicos más abundantes en la naturaleza son los que presentan las siguientes estructuras:

- C_6 , fenoles sencillos.
- $C_6 - C_1$, ácidos, aldehídos benzoicos y alcoholes bencílicos.
- $C_6 - C_2$, acetofenonas y alcoholes fenilacéticos.
- $C_6 - C_3$, ácidos cinámicos y compuestos relacionados: cumarinas, isocumarinas y cromonas.
- $C_6 - C_3 - C_6$, flavonoides.

Una de las funciones biológicas que se atribuyen a los compuestos fenólicos, es la de formar parte del sistema de defensa vegetal frente a infecciones, ya que parecen intervenir en diferentes etapas de la estrategia defensiva de la planta; entre ellas, la muerte y necrosis de la célula huésped, la acumulación de toxinas, la modificación de las paredes celulares y la síntesis de antibióticos específicos¹¹.

Entre las características más destacables de los polifenoles destaca la llamada capacidad antioxidante, es decir, su capacidad para reaccionar con especies oxigenadas reactivas tales como OH^\cdot , NO^\cdot ,

8 Bachheti, R. K. (2015). "Chemical composition and antibacterial activity of the essential oil from the leaves of Eucalyptus Globulus collected from Haramaya University, Ethiopia." *Der Pharma Chemica* 7(2): 209-214.

9 Quideau, S., et al. (2011). "Plant polyphenols: Chemical properties, biological activities, and synthesis." *Angewandte Chemie - International Edition* 50(3): 586-621.

¹⁰ Dey, P. M. (2012). *METHODS IN PLANT BIOCHEMISTRY VOL 1 APL*, Elsevier Science.

11 Arias-Camison, E. M. C. (1994). Contribucion al conocimiento de la composicion polifenolica de madera, corteza y hojas de Eucalyptus camaldulensis, E. globulus y E. rudis. Tesis doctoral *Departamento de Bioquímica y Biología Molecular*. Madrid, Universidad Complutense de Madrid.

H_2O_2 , $\text{O}_2^{\cdot-}$, así como los radicales libres generados por oxidación RO^\cdot , ROO^\cdot , derivados de biomoléculas como ácidos nucleicos (ADN o ARN) o lipoproteínas de baja densidad (LDLs). Esta capacidad antioxidante está relacionada con la prevención y reducción de algunas enfermedades y trastornos relacionados con la edad y el estrés, como las enfermedades cardiovasculares, por ejemplo arterioesclerosis, o neurodegenerativas como el Alzheimer¹².

2.4. Nanopartículas:

En este trabajo se desarrolla un proceso de síntesis verde para la obtención de nanopartículas de hierro y de plata:

2.4.1. Hierro:

El hierro (Fe), de número atómico 26 y masa atómica 55,8, es un metal brillante, maleable y reactivo, aunque se mantiene estable en atmósfera seca y en agua libre de CO_2 . En otras condiciones el hierro se oxida a Fe^{2+} y Fe^{3+} , formándose FeO , Fe_3O_4 y $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que son interconvertibles. La forma férrica (Fe^{3+}) es muy propensa a sufrir hidrólisis dando lugar a un polímero insoluble de hidróxido de hierro. En determinadas condiciones pueden alcanzarse estados de oxidación mayores (Fe^{4+}), sin embargo, las especies predominantes en las aguas son el Fe^{2+} y Fe^{3+} y los complejos orgánicos ferrosos y férricos. En condiciones aerobias y pH neutro las sales inorgánicas de hierro (III) son las especies más estables.

El hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre, se extrae de diversos minerales como la hematita (Fe_2O_3), la magnetita (Fe_3O_4) o la limonita ($\text{FeO}(\text{OH})$). Asimismo, es un elemento esencial para los procesos fisiológicos de los seres vivos. En plantas es necesario para la síntesis de la clorofila; en humanos, la deficiencia de hierro provoca anemia que resulta en el desgaste de enzimas esenciales para los tejidos¹³.

En aguas naturales, el hierro aparece frecuentemente con el manganeso y no representa un riesgo para la salud a concentraciones inferiores a 0.3mg/L. La mayoría del hierro que hay en las aguas aparece en forma reducida (Fe^{2+}) y está asociado a cloruros (FeCl_2), bicarbonatos [$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$] y sulfatos (FeSO_4). En presencia de oxígeno se forma el hidróxido insoluble mencionado anteriormente, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, responsable de

12 Quideau, S., et al. (2011). "Plant polyphenols: Chemical properties, biological activities, and synthesis." *Angewandte Chemie - International Edition* **50**(3): 586-621.

13 Merian, E. and T. W. Clarkson (1991). *Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis, and biological relevance*, VCH.

la reducción del diámetro de las tuberías y de la oclusión de válvulas para la distribución de agua. La aparición de iones de hierro en el agua de bebida puede deberse a la disolución del metal contenido en tuberías o el de aguas subterráneas. Otra fuente de hierro para el medioambiente son los residuos de la minería, que liberan al medio Fe^{2+} y Fe^{3+} . Las altas concentraciones de este metal en aguas de consumo, además de un riesgo para la salud, implican la aparición de malos olores y sabores en las mismas, a causa de la actividad bacteriana que utiliza el hierro para la obtención de energía¹⁴.

En la Figura 2 se muestra el diagrama de especiación del hierro¹⁵. Como se ha comentado en el párrafo anterior, en condiciones normales la especie más abundante es el hierro en forma reducida (Fe^{2+}), mientras que a pH básico predomina el hidróxido insoluble.

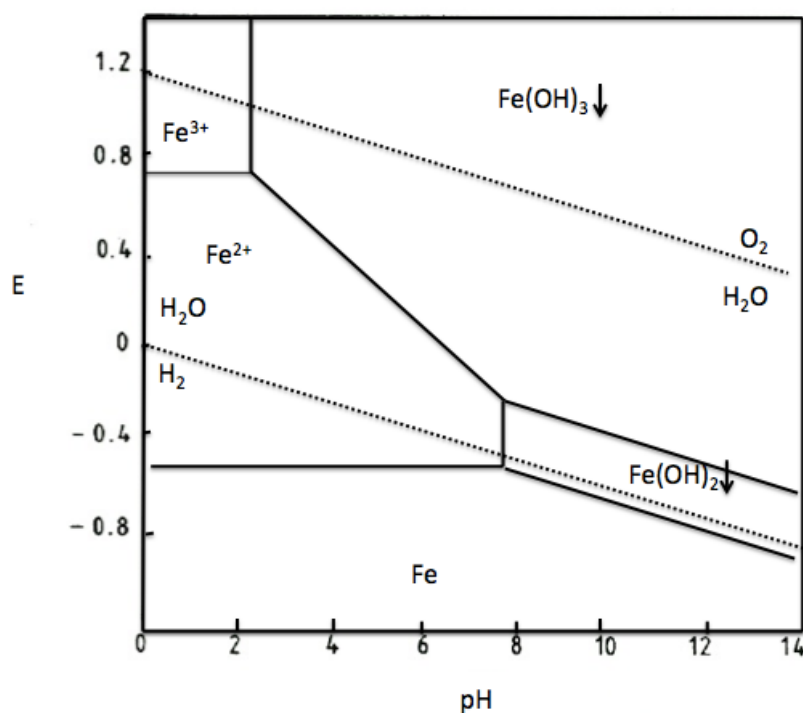


Figura 2. Diagrama E-pH del hierro $C = 10^{-2} \text{ M}$

Las principales aplicaciones de las nanopartículas de hierro son descontaminación de agua a través de eliminación de metales pesados, entre los que se encuentran Cr o As, y la actividad catalítica como en el método Fenton¹⁶⁻¹⁷.

14 Ahmetli, G., Tarlan, E. (2007). "Fe(II/III) adsorption onto styrene/divinyl benzene based polymers." *Journal of Applied Polymer Science*, **104**(4), 2696-2703.

15 Burriel, F. (2002). *Química analítica cualitativa*, Thomson.

2.4.2. Plata:

La plata (Ag), de número atómico 47 y masa atómica 107,87, es un metal blando, muy maleable, tiene un valor de conductividad eléctrica y térmica muy elevado y además resiste la oxidación y permanece inalterado en aire seco desprovisto de sulfuro de hidrógeno. Este elemento puede existir en tres formas catiónicas además de su estado metálico (Ag^0) que son Ag(I) , Ag(II) , Ag(III) siendo estas dos últimas inestables en disolución acuosa.

La aparición de este elemento en la naturaleza puede ser tanto como metal libre como asociado a otros elementos. Principalmente se encuentra en las formas Ag_2S (argentita), AgCl (clorargirita) y como Ag_3As (arseniuro de plata) aunque también se puede encontrar como impurezas en minerales de zinc, cobre y plomo. Este elemento está al igual que otros muchos elementos químicos extensamente distribuido en el medioambiente. Por un lado, la cantidad de plata contaminante en el aire es similar a la encontrada de mercurio (Hg) cuyos valores son en torno a 0,8-7,0 $\mu\text{g/L}$, por otro lado, también está presente en el agua de lluvia lo que le permite entrar en lugares remotos del medioambiente como en aguas residuales, y por último, puede encontrarse en plantas en valores entre 0,06-0,28 $\mu\text{g/g}$ en peso seco¹³.

En la Figura 3 se muestra el diagrama de especiación de la plata. Como se ha comentado, en condiciones normales la especie más abundante es la plata metálica ya que es estable a cualquier pH, mientras que la especie Ag^+ es la única especie catiónica y los demás estados de oxidación se observan en los hidróxidos insolubles a pH básico.

¹⁶ Geng, B., et al. (2009). "Preparation of chitosan-stabilized FeO nanoparticles for removal of hexavalent chromium in water." Science of the Total Environment **407**(18): 4994-5000.

¹⁷ Kavitha, V. and K. Palanivelu (2005). "Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **170**(1): 83-95.

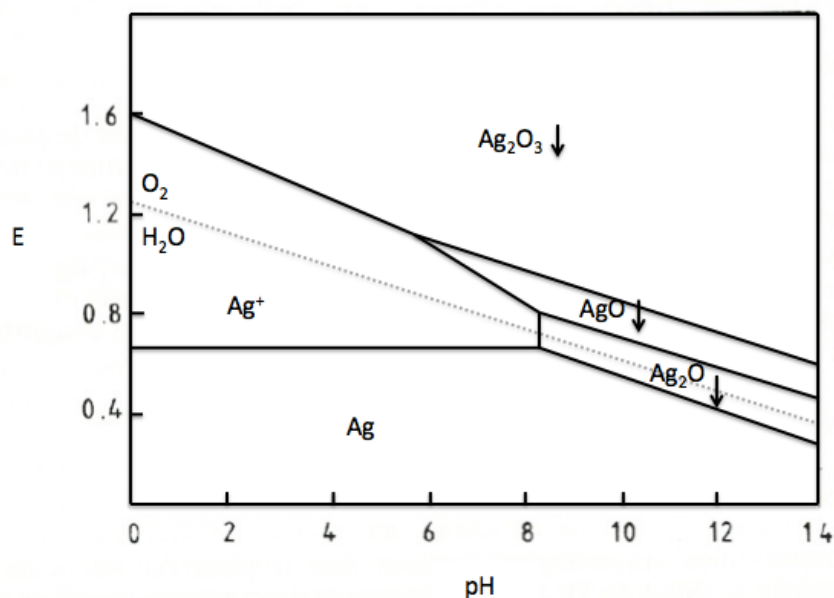
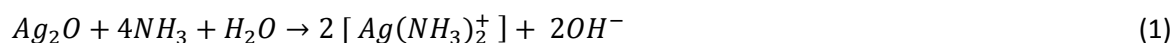


Figura 3. Diagrama E-pH de la plata $C=10^{-2}$ M

La plata univalente (Ag^+) forma complejos de coordinación lineales con índice de coordinación 2, aunque también se conocen complejos de índices de coordinación mayores como el 3 o 6.

La tendencia en la formación de complejos aminados es tal, que en medio fuerte básico se favorece la solubilidad de la especie Ag_2O para presentarse como el catión diamminoplatá(I)¹⁵.



Las principales aplicaciones de las nanopartículas de plata son antibacterianas, anticancerígenas, funguicidas, catalíticas, etc.⁷ Llegando a ser descontaminante si se fijan a una superficie a través de métodos fotoquímicos¹⁸.

2.5. Caracterización de las nanopartículas:

Se utilizarán distintas técnicas para obtener la caracterización estructural de las nanopartículas sintetizadas:

¹⁸ Marković, D., et al. (2015). "Sonophotocatalytic degradation of dye C.I. Acid Orange 7 by TiO_2 and Ag nanoparticles immobilized on corona pretreated polypropylene non-woven fabric." *Ultrasonics Sonochemistry* **24**: 221-229.

2.5.1. Dispersión de Luz Dinámica (DLS):

La Dispersión de Luz Dinámica (DLS), también llamada Espectroscopia de Correlación de Fotón (PCS) o la Luz Cuasi-elástica Dispersada (QELS), es una técnica no destructiva que sirve para estimar el tamaño de partículas en dispersiones coloidales. Esta técnica se usa para medir muestras que constan de partículas suspendidas en un líquido como proteínas, polímeros, micelas, hidratos de carbono, nanopartículas, dispersiones coloidales o emulsiones.

La técnica DLS se basa en las fluctuaciones de la intensidad de la luz dispersada en función del tiempo. Esas fluctuaciones temporales contienen información acerca del diámetro de las partículas, de modo que, al conocer la intensidad de luz dispersada en función del tiempo se puede estimar el diámetro de las partículas. Sin embargo, ese diámetro no es el diámetro convencional de la partícula sino que es el diámetro hidrodinámico y hace referencia al diámetro que posee la partícula cuando se encuentra en el seno de la disolución rodeada de moléculas del disolvente, figura 4.

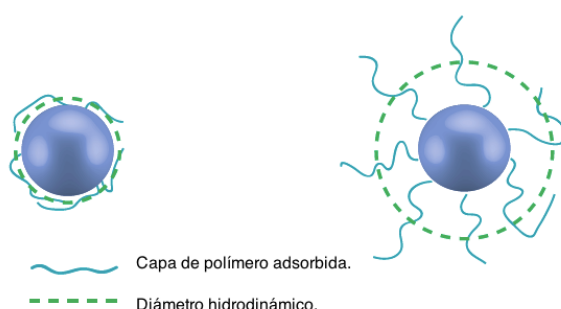


Figura 4. Diámetro hidrodinámico medido mediante DLS.

Las ventajas principales de esta técnica son:

- La pequeña cantidad de muestra requerida.
- El análisis rápido y el alto rendimiento.
- La recuperación completa de la muestra.

Finalmente, es importante tener en cuenta que la Dispersión de Luz Dinámica produce una medida ponderada de la distribución del tamaño de partícula, esto quiere decir que la presencia de partículas de gran tamaño puede dominar el resultado de dicha distribución¹⁹⁻²⁰.

¹⁹ Sun, Y. P., et al. (2006). "Characterization of zero-valent iron nanoparticles." *Advances in Colloid and Interface Science* **120**(1-3): 47-56.

²⁰ Malvern, I. (2012). A basic guide to particle characterization. Worcestershire, UK.

2.5.2. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM):

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica que se basa en incidir sobre una muestra delgada un haz de electrones de densidad de corriente uniforme con una energía en el rango de 100 a 200 keV. Al irradiar la muestra con el haz de electrones algunos son transmitidos, otros dispersados y otros dan lugar a distintos fenómenos como la emisión de luz, electrones secundarios o rayos X. La transmisión y la dispersión de los electrones se emplea para la formación de imágenes de la muestra, la difracción de los electrones permite conocer la estructura cristalina de ella y la emisión de rayos X sirve para obtener información acerca de la composición elemental de la muestra²¹.

2.6. Descontaminación de aguas:

La contaminación de los ecosistemas es un problema de gran importancia que se ve incrementado por ciertas actividades humanas como la industria o la minería que provocan la acumulación de metales pesados y de otros contaminantes en el medioambiente²². La eliminación de los contaminantes de las aguas se ha llevado a cabo tradicionalmente mediante técnicas como la precipitación, oxidación-reducción, separación sólido-líquido, procesos de intercambio iónico, etc. Estas tecnologías muestran una gran eficiencia para concentraciones elevadas de contaminantes en los efluentes acuosos. Sin embargo, estas técnicas no son efectivas para la eliminación de las especies contaminantes a niveles traza, por ello se han desarrollado métodos de bajo coste para eliminarlas como la adsorción²³ o el método Fenton²⁴.

2.6.1. Azul de bromotimol:

El estudio de la descontaminación de aguas se lleva a cabo mediante la eliminación del azul de bromotimol. El azul de bromotimol (ABT) es un derivado de colorante textil que a menudo se emplea como indicador de pH y se puede analizar fácilmente utilizando espectroscopía UV-Vis, debido a la dependencia de la concentración con la absorción en la región visible.

²¹ Poole, C. P. and F. J. Owens (2007). Introducción a la nanotecnología, Editorial Reverté.

²² Wase, D. A. J. and Forster, C. F. (1997). Biosorbents for metal ions. London ; Bristol, Pa.: Taylor & Francis.

²³ Volesky, B. (2003). Sorption and biosorption. St. Lambert, Quebec: BV Sorbex.

²⁴ Munoz, M., et al. (2015). "Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation - A review." Applied Catalysis B: Environmental **176-177**: 249-265.

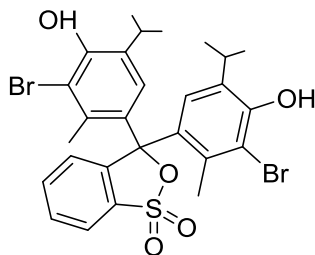


Figura 5. Azul de bromotimol

Una de sus aplicaciones es el uso como molécula prototipo para estudiar los efectos de la irradiación de microondas y oxidantes auxiliares (O_3 , UV) en la degradación fotocatalítica, mediada por TiO_2 , para el tratamiento de aguas residuales contaminadas²⁵. Además, también es utilizado como modelo de contaminación para conocer la oxidación mediante la generación de radicales libres, utilizando diversos catalizadores para el tratamiento de contaminación orgánica en el medio ambiente ya que sólo se degrada de este modo, a diferencia del azul de metileno, que se puede degradar mediante oxidación directa por reacción con persulfato sódico ($Na_2S_2O_8$)²⁶.

Los métodos que se emplearán en la eliminación del colorante para la descontaminación de aguas serán los siguientes:

2.6.2. Adsorción:

La eliminación de contaminantes de efluentes acuosos se puede llevar a cabo mediante la adsorción, utilizando carbón activo, entre otros, como adsorbente. Los principales problemas que presenta este material es que no sirve para eliminar todo tipo de contaminantes y su elevado coste. Actualmente, se están buscando nuevos métodos que permitan la eliminación efectiva y económica de los contaminantes en aguas. Entre ellos se encuentra el uso de materiales que están presentes en grandes cantidades en la naturaleza o los sintetizados mediante el uso de química verde, que muestran potencial adsorbente sin apenas requerir tratamiento químico²³.

²⁵ Hoag, G. E., et al. (2009). "Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols." *Journal of Materials Chemistry* **19**(45): 8671-8677.

²⁶ Njagi, E. C., et al. (2011). "Biosynthesis of iron and silver nanoparticles at room temperature using aqueous sorghum bran extracts." *Langmuir* **27**(1): 264-271.

2.6.3. Método Fenton:

La oxidación química es un método eficaz para la remediación de aguas negras y aguas subterráneas contaminadas. El reactivo de Fenton se basa en la generación del radical hidroxilo (OH^\cdot), una de las especies químicas más reactivas, a través de la reacción entre el peróxido de hidrógeno y los cationes Fe^{+2} y Fe^{+3} ²⁷.

La reacción Fenton tradicional consiste en la reacción entre las especies implicadas a pH inferiores a 4, sin embargo, actualmente se ha conseguido la misma reacción a pH neutros conocido como Fenton modificado. Para ello es necesario que el hierro esté asociado a minerales como la hematita o goethita. Este método puede suponer una medida muy efectiva para la descontaminación in situ de aguas subterráneas contaminadas y suelos, ya que no se necesita la acidificación inicial que puede resultar costosa y destructiva ²⁸⁻²⁹.

Recientemente, la magnetita (Fe_3O_4) ha sido usada en la investigación de oxidación catalítica heterogénea. La combinación de los estados de oxidación +2 y +3 en la magnetita incrementa la descomposición del peróxido de hidrógeno, y mejora la degradación de contaminantes orgánicos. La actividad del óxido de hierro usado como catalizador depende de características como la cristalinidad, la superficie, el contenido en hierro y el estado de oxidación del mismo. En este tipo de mecanismo las interacciones de H_2O_2 con la superficie del óxido de hierro conducen a la formación de radicales OH^\cdot que atacan a los agentes contaminantes adsorbidos o en fase acuosa ^{25,30}.

El mecanismo de reacción es muy complejo ya que tienen lugar una serie de reacciones en la que intervienen radicales, entre algunas de esas reacciones se incluyen las siguientes:



²⁷ Xue, X., et al. (2009). "Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide." *Journal of Hazardous Materials* **166**(1): 407-414.

²⁸ Watts, R. J., et al. (1999). "Hydrogen peroxide decomposition in model subsurface systems." *Journal of Hazardous Materials* **69**(2): 229-243.

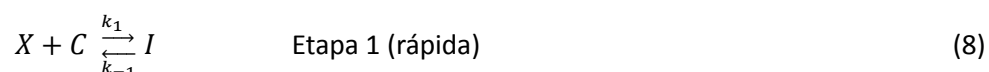
²⁹ Kwan, W. P. and B. M. Voelker (2002). "Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite." *Environmental Science and Technology* **36**(7): 1467-1476.

³⁰ Kwan, W. P. and B. M. Voelker (2003). "Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed fenton-like systems." *Environmental Science and Technology* **37**(6): 1150-1158.



Al existir un elevado número de reacciones es muy difícil plantear una ecuación cinética que englobe todos los procesos, por ello para simplificar los cálculos propondremos un modelo cinético basado en la acción catalítica del hierro. Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de la reacción y puede ser recuperado, sin cambio químico, al final de la reacción. La velocidad de la reacción depende de las constantes cinéticas de cada etapa elemental del mecanismo de reacción, por tanto como un catalizador suministra un mecanismo alternativo, las constantes de velocidad aumentan, haciendo más rápida la reacción que la que tendría lugar en ausencia del mismo.

El mecanismo de la catálisis propuesto para la reacción del Método Fenton puede ajustarse al siguiente esquema:



donde:

- X : es el reactivo de la reacción.
- C : es el catalizador de la reacción.
- k_1 , k_{-1} , k_2 : son las constante de velocidad de cada etapa.
- P : es el producto de la reacción.

En este tipo de mecanismo la reacción global puede expresarse como (10) dado que el catalizador se consume en la etapa 1 y se regenera en la etapa 2.



Como la $[C]$ siempre es inferior a la $[X]$, la cantidad de intermedio $[I]$ es despreciable con respecto a la $[X]$ y como consecuencia se puede aplicar la aproximación al estado estacionario al intermedio I .

$$\frac{d[I]}{dt} = 0; \quad k_1[X][C] - k_{-1}[I] - k_2[I] = 0 \quad (11)$$

Si $[C]_0 = [C] + [I]$, y durante la reacción generalmente se desconoce el valor de $[C]$ pero si el valor de $[C]_0$, se sustituye la ecuación anterior.

$$k_1[X][C]_0 - k_1[X][I] - k_{-1}[I] - k_2[I] = 0 \quad (12)$$

$$[I] = \frac{k_1[X][C]_0}{k_1[X] + k_{-1} + k_2} \quad (13)$$

Como la velocidad de la reacción viene dada por la formación de productos de la etapa lenta:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[I] \quad (14)$$

Sustituyendo en la expresión anterior:

$$v = k_2 \frac{k_1[X][C]_0}{k_1[X] + k_{-1} + k_2} \quad (15)$$

Reorganizando:

$$v = \frac{k_2[X][C]_0}{[X] + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}} \quad (16)$$

Sabiendo que la constante de *Michaelis* es :

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (17)$$

$$v = \frac{k_2[X][C]_0}{[X] + K_m} \quad (18)$$

Como en este tipo de catálisis se mide generalmente los comienzos de la reacción, la velocidad inicial suponiendo que $[X]$ es igual a $[X]_0$:

$$v_0 = \frac{k_2[X]_0[C]_0}{[X]_0 + K_m} \quad (19)$$

El inverso de esta ecuación corresponde a :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{k_2[C]_0[X]_0} + \frac{1}{k_2[C]_0} \quad (20)$$

Los métodos cinéticos empleados para justificar el mecanismo propuesto en la reacción Fenton son los siguientes:

- **Método de velocidades iniciales:**

En este método se mide la velocidad al inicio de la reacción para varios experimentos, variando la concentración de uno de los reactivos manteniendo el resto de reactivos constante, por ello se dice que se aplica habitualmente junto al método de aislamiento.

La ecuación de velocidad será entonces:

$$v = k[A]^x \quad (21)$$

La velocidad inicial sería $v_0 = k[A]_0^x$ y se linealiza aplicando logaritmos:

$$\log v_0 = x \log [A]_0 + \log k \quad (22)$$

La velocidad inicial se mide representando la concentración de un reactivo [A] con respecto al tiempo, dibujando la tangente a $t=0$ y encontrando su pendiente o diferenciando numéricamente datos de [A] frente a t .

Por lo que conociendo la velocidad inicial y variando la concentración inicial de un reactivo se puede obtener el orden de reacción de cada reactivo a partir de la pendiente³¹.

- **Método de aislamiento:**

Este método se basa en simplificar la ecuación de velocidad empleando concentraciones de reactivos en exceso, excepto la de un único reactivo. De este modo, la ecuación de velocidad vendría dada por la expresión:

$$v = k_{obs}[A]^x \quad (23)$$

En esta nueva ecuación de velocidad la constante de velocidad, k_{obs} , es una constante de velocidad que engloba al resto de concentraciones de reactivos en exceso y a la verdadera constante de velocidad cinética.

La dependencia de la velocidad de la reacción con la concentración de cada reactivo se puede analizar aplicando este método a cada uno de los reactivos implicados en la reacción, obteniendo de ese modo la dependencia global³².

³¹ Levine, I. N. and Á. G. Ureña (2004). Fisicoquímica, McGraw-Hill.

³² Atkins. and J. De Paula (2007). Química Física, Médica Panamericana.

3. Parte experimental

3. Parte experimental

3.1. Materiales:

Las hojas de eucalipto utilizadas en este estudio fueron recolectadas en el campus de la Zapateira. El tratamiento de este material consiste en un lavado con agua para eliminar posibles impurezas, posteriormente el material se seca en la estufa a 60°C durante 24 horas y, por último, se tritura en un molino analítico (Ika Labortechnik A10) y se tamiza para obtener un tamaño e 0,5 y 1 mm.

La obtención del extracto de eucalipto se realiza mediante extracción a reflujo durante 40 minutos utilizando como disolvente agua desionizada. La dosis empleada para la extracción fueron 1 g de hoja de eucalipto triturada en 100 mL de agua desionizada. Una vez obtenido el extracto se separa de la parte sólida mediante una doble filtración a vacío, la primera utilizando un filtro convencional y la segunda un filtro de nitrato de celulosa con un tamaño de poro de 0,45 µm.

A este extracto se le mide su valor de potencial redox y su valor de pH para caracterizarlo. Estas medidas se realizan por triplicado.

$$E = 196,8 \text{ mV vs Ag|AgCl| } 3M$$

$$pH = 4,61$$



Figura 6. Extracto de eucalipto.

3.2. Reactivos:

En este estudio se emplearon los siguientes reactivos químicos:

- Nitrato de hierro(III), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 98% (Panreac).
- Nitrato de plata, AgNO_3 (Merck).
- Azul de bromotimol, $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$ (Panreac).

3.3. Síntesis de nanopartículas de hierro:

La síntesis de las nanopartículas de hierro se llevó a cabo poniendo en contacto una sal de hierro (III) de concentración 0,1M con el extracto de eucalipto obtenido previamente. La mezcla de la disolución de hierro, que presenta un fuerte color naranja, con el extracto de color verdoso da lugar a la aparición de un intenso color negro en la disolución. Este cambio de coloración se asocia a la formación de nanopartículas de hierro³³.

Se ensayaron tres métodos de síntesis:

- **Síntesis directa:** se mezclaron directamente 10 mL de la sal de hierro(III) 0,1M con el mismo volumen de extracto de eucalipto.
- **Goteando la disolución de sal de hierro(III) sobre el extracto de eucalipto:** la mezcla se realizó goteando la disolución de hierro (III) sobre el extracto a través de una bureta. Se utilizaron los mismos volúmenes de las disoluciones descritas en el apartado anterior.
- **Goteando el extracto de eucalipto sobre la disolución de sal de hierro(III):** del mismo modo que en el caso anterior, se realizó la mezcla de las disoluciones goteando la disolución de extracto sobre el hierro.

³³ Huang, L., et al. (2014). "Green synthesis of iron nanoparticles by various tea extracts: Comparative study of the reactivity." *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **130**: 295-301.



Figura 7. Disolución de nanopartículas de hierro.

3.4. Síntesis de nanopartículas de plata:

La síntesis de las nanopartículas de plata se llevó a cabo poniendo en contacto una sal de plata con el extracto de eucalipto descrito anteriormente. Se utilizan disoluciones de dos concentraciones distintas (0,1M y 0,01M) para estudiar el efecto de la concentración de la sal en la formación de las nanopartículas. Las disoluciones de plata (incoloras) se mezclan con eucalipto, de color verdoso, en diferentes medios de reacción para obtener disoluciones de diversos colores. Las mezclas de reacción se realizaron de la siguiente forma:

3.4.1. Síntesis en medio acuoso:

Para este método de síntesis se mezclaron volúmenes iguales de extracto de eucalipto y de sal de plata de concentraciones 0,1M y 0,01M y se dejaron reaccionar hasta que la disolución pasa de tener color verdoso, propio de eucalipto, a color anaranjado.

Se estudiaron dos métodos de síntesis por un lado la síntesis directa y por otro la síntesis asistida por microondas. Esta última se lleva a cabo durante 3 segundos a 300kW.

3.4.2. Síntesis en medio amoniacal:

Se realizó la síntesis utilizando disoluciones de plata(I) a las que se añadió un volumen fijo de 2,5 mL de amoníaco, que actúa como estabilizante mediante la formación del catión $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, y mezclándolo

con el extracto de eucalipto. De este modo la reducción de la plata se hace lentamente y se consiguen nanopartículas de menor tamaño³⁴.

La síntesis de nanopartículas se realiza con AgNO_3 0,1M y también se realizan mezclas variando la concentración de extracto con AgNO_3 0,01M como se indica en la tabla 1.

Tabla 1. Mezclas empleadas para la síntesis de nanopartículas de plata en medio amoniacal con AgNO_3 0,01M.

| Disolución | V_{AgNO_3} (mL) | V_{Extracto} (mL) | V_{NH_3} (mL) | V_{final} (mL) |
|------------|--------------------------|----------------------------|------------------------|-------------------------|
| A | 5 | 5 | 2,5 | 50 |
| B | 5 | 10 | 2,5 | 50 |
| C | 5 | 15 | 2,5 | 50 |
| D | 5 | 20 | 2,5 | 50 |



Figura 8. Disoluciones de nanopartículas A, B, C y D respectivamente.

3.5. Caracterización de las nanopartículas:

3.5.1. UV-VIS:

La caracterización mediante esta técnica se llevó a cabo empleando un espectrofotómetro de doble haz (CARY 100 Bio) para realizar espectros y un espectrofotómetro de haz sencillo (ZUZI modelo 4211/20) para realizar seguimientos cinéticos.

³⁴ Chandran, S. P., et al. (2006). "Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using Aloe vera plant extract." *Biotechnology Progress* 22(2): 577-583.

3.5.2. Análisis de tamaño de partícula:

La determinación del tamaño de partícula en las muestras se llevó a cabo utilizando un equipo basado en la técnica DLS, Dynamic light scattering, (NanoBrook 90PLUS). Las muestras se homogeneizaron antes del análisis mediante agitación en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos.

3.5.3. Turbidez de la muestra:

Se realizaron medidas de turbidez con las distintas muestras para observar la evolución de las partículas en suspensión. Las medidas se realizaron con un turbidímetro monohaz (Hanna Instruments 88713 – ISO).

3.5.4. TEM:

Se han realizado estudios de TEM (Microscopía electrónica de transmisión) para realizar una observación directa de la morfología de las partículas así como su tendencia de agregación. El equipo utilizado en las medidas es un JEOL JEM-2010.

3.6. Eliminación del colorante azul de bromotimol:

Los estudios de eliminación del azul de bromotimol (ABT) se llevaron a cabo mediante ensayos de adsorción y estudios de método Fenton. El seguimiento de los resultados se hace mediante medidas espectrofotométricas siguiendo la variación de la absorbancia del reactivo a la longitud de onda del máximo 430 nm.

3.6.1. Medidas de adsorción:

En este tipo de ensayos se realizó el seguimiento cinético de la eliminación del contaminante mediante su adsorción a la superficie de las nanopartículas sintetizadas anteriormente.

3.6.1.1. Nanopartículas de hierro:

La eliminación por adsorción se llevó a cabo poniendo en contacto 3 mL de una disolución de 100 mg/L del colorante con 30 μ L de la disolución de nanopartícula de hierro formada por síntesis directa.

3.6.1.2. Nanopartículas de plata:

La eliminación por adsorción se llevó a cabo poniendo en contacto 3 mL de una disolución de 100 mg/L del colorante con 30 μ L de la disolución de nanopartículas de plata en medio acuoso con 0,1M de AgNO_3 .

3.6.2. Método Fenton:

En este tipo de ensayos se estudió la eliminación del contaminante mediante la reacción con radicales libres que oxiden la materia orgánica a CO_2 y H_2O . Para ello es necesaria la utilización de H_2O_2 , que será el reactivo que genere los radicales libres, y de las nanopartículas sintetizadas anteriormente que actuarán como catalizadores.

3.6.2.1. Nanopartículas de hierro:

La eliminación del colorante mediante la acción catalítica se lleva a cabo variando la concentración de colorante, la concentración de peróxido de hidrógeno y la cantidad de nanopartículas. El seguimiento de la reacción se estudia de la misma forma que en los ensayos de adsorción y se emplean las mismas nanopartículas de hierro.

- Variación de concentración de peróxido de hidrógeno:

Para realizar el seguimiento de la influencia del peróxido de hidrógeno en el proceso de eliminación del ABT, se realizaron los siguientes ensayos empleando $[\text{ABT}] = 100 \text{ mg/L}$ y las concentraciones de peróxido indicadas en la tabla, añadiendo siempre 200 μ L hasta alcanzar un volumen final en la cubeta de 3,230 mL.

Tabla 2. Mezclas empleadas en el estudio de la influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno en la reacción de descomposición de ABT, asistida por nanopartículas de hierro.

| Ensayo | V _{ABT} (mL) | V _{NPsFe} (μL) | [H ₂ O ₂] (mM) | V _{H₂O₂} (μL) |
|--------|-----------------------|-------------------------|---------------------------------------|--|
| 1 | 3 | 30 | 5,5 | 200 |
| 2 | 3 | 30 | 11 | 200 |
| 3 | 3 | 30 | 55 | 200 |
| 4 | 3 | 30 | 220 | 200 |
| 5 | 3 | 30 | 176 | 200 |
| 6 | 3 | 30 | 344 | 200 |
| 7 | 3 | 30 | 441 | 200 |
| 8 | 3 | 30 | 551 | 200 |

- **Variación de concentración de azul de bromotimol:**

Para realizar el seguimiento de la influencia de la concentración de azul de bromotimol en el proceso de eliminación del mismo, se realizaron los siguientes ensayos empleando [H₂O₂]=176 mM y [ABT]=100 mg/L hasta alcanzar un volumen final en la cubeta de 3,230 mL.

Tabla 3. Mezclas empleadas en el estudio de la influencia de la concentración de colorante en la reacción de descomposición del mismo, asistida por nanopartículas de hierro en presencia de H₂O₂.

| Ensayo | V _{ABT} (mL) | V _{NPsFe} (μL) | H ₂ O (mL) | V _{H₂O₂} (μL) |
|--------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|--|
| 1 | 3 | 30 | 0 | 200 |
| 2 | 2,5 | 30 | 0,5 | 200 |
| 3 | 2 | 30 | 1 | 200 |
| 4 | 1,5 | 30 | 1,5 | 200 |
| 5 | 1 | 30 | 2 | 200 |

- **Variación de concentración de nanopartículas de hierro:**

Para realizar el seguimiento de la influencia de la cantidad de nanopartículas de hierro en el proceso de eliminación del ABT, se realizaron los siguientes ensayos empleando $[H_2O_2]=176$ mM y $[ABT]=100$ mg/L hasta alcanzar un volumen final en la cubeta correspondiente a 3,2 mL y el volumen de nanopartículas de hierro.

Tabla 4. Mezclas empleadas en el estudio de la influencia de la cantidad de nanopartículas de hierro en la reacción de descomposición de ABT en presencia de H_2O_2 .

| Ensayo | V_{ABT} (mL) | V_{NPsFe} (μ L) | $V_{H_2O_2}$ (μ L) |
|--------|----------------|------------------------|-------------------------|
| 1 | 3 | 30 | 200 |
| 2 | 3 | 60 | 200 |
| 3 | 3 | 90 | 200 |
| 4 | 3 | 120 | 200 |
| 5 | 3 | 150 | 200 |

3.6.2.2. Nanopartículas de plata:

El seguimiento de la reacción se realiza igual que en el caso anterior y se realiza un único ensayo con 30 μ L de la disolución de nanopartículas de plata, sintetizadas en medio acuoso con 0,1M de $AgNO_3$, y $[H_2O_2]=176$ mM y $[ABT]=100$ mg/L.

4. Resultados y discusión

4. Resultados y discusión:

4.1. Síntesis de nanopartículas de hierro:

Una vez formadas las nanopartículas de hierro (NPsFe) se lleva a cabo la caracterización de las mismas mediante las técnicas mencionadas anteriormente. En primer lugar se realiza un espectro UV-VIS tanto de la muestra como de los reactivos implicados en su formación, figura 9.

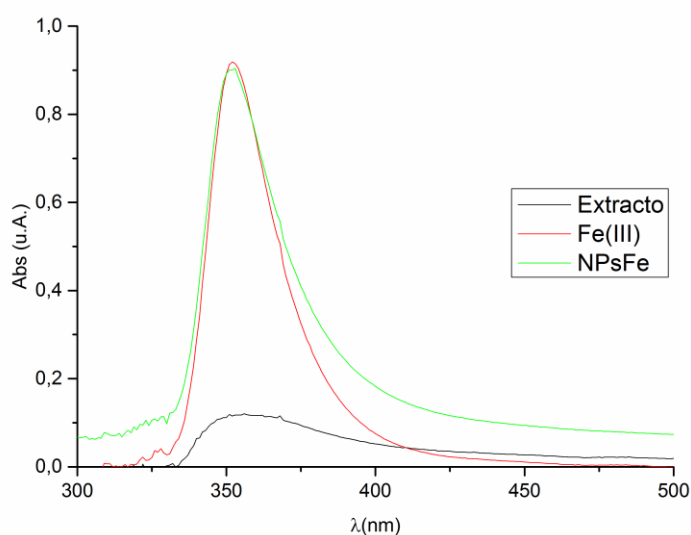


Figura 9. Comparación de espectros UV-Vis de NPsFe con los blancos.

Tras comparar el espectro UV-VIS de la disolución de NPsFe, con los de la disolución de Fe(III) y el extracto de eucalipto se observa la aparición de un espectro de absorción continuo para valores de longitud de onda superior a 400 nm. Dicha región podría emplearse para un seguimiento de la concentración de nanopartículas si cumpliera la ley de Lambert-Beer.

Para ello se realizan diluciones de la disolución madre y se observa la dependencia de la absorbancia con la concentración de la disolución, figura 10.

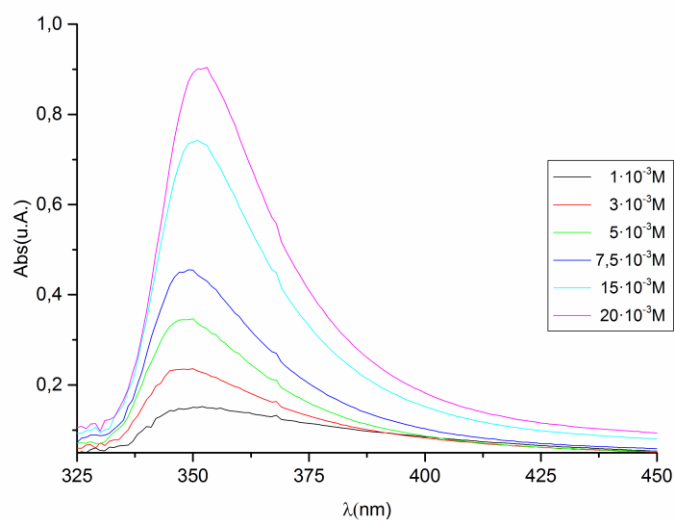


Figura 10. Espectro UV-VIS variando la concentración de NPsFe.

A continuación se realiza un calibrado a una longitud de onda en la que la absorbancia se deba únicamente a las nanopartículas de hierro y por tanto se elige 430 nm.

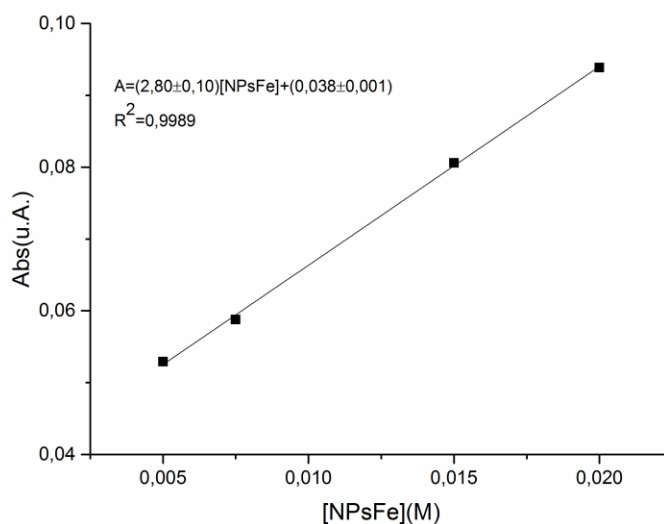


Figura 11. Calibrado de NPsFe a $\lambda = 430$ nm.

El calibrado de la figura 11 establece una relación lineal entre la absorbancia y la concentración cumpliendo la ley de Lambert-Beer (24) pues a pesar de que la ordenada en el origen no sea cero, puede entenderse que es el error del equipo.

$$A = \varepsilon bC \quad (24)$$

donde :

- ε : es el coeficiente de extinción molar
- b : es el camino óptico de la cubeta
- C : es la concentración

Aunque el coeficiente de extinción molar en este calibrado no es muy elevado $\varepsilon = 2,80 \pm 0,10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, se podrían emplear disoluciones más concentradas de nanopartículas de hierro y estimar su concentración a través de la absorbancia.

Otra medida adicional que se realizó para la caracterización de la formación de partículas de hierro fue la medida de la turbidez de la muestra para los 3 métodos de síntesis, figura 12.

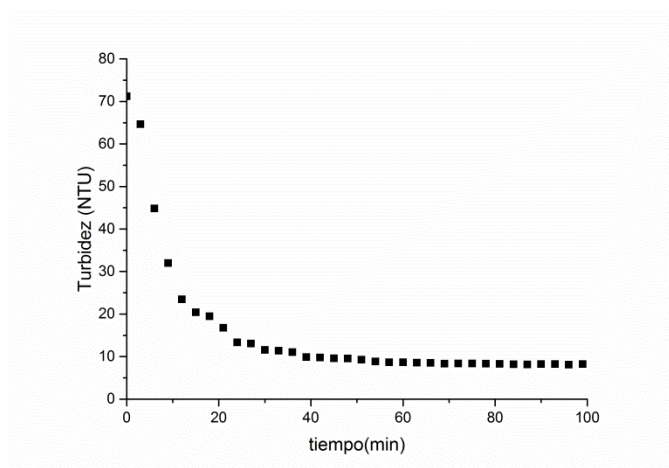


Figura 12. Estudio de la turbidez de la muestra de NPsFe.

En la figura 12 se observa una disminución de la turbidez en la mezcla de reacción y transcurridos 40 minutos de reacción no presenta ninguna variación posterior. Dado que la formación es instantánea, la disminución de la turbidez será debida a que las nanopartículas sintetizadas decantan a medida que aumenta su agregación.

En los tres métodos de síntesis se observa la misma evolución de la turbidez y además, el mismo espectro UV-VIS y la misma relación lineal al realizar el calibrado. Estos resultados muestran que el método

de síntesis no afecta a la formación de las nanopartículas de hierro y como consecuencia el método que se empleará será la mezcla directa ya que es la más cómoda y sencilla.

La caracterización del tamaño de las nanopartículas se realiza mediante DLS y TEM. La figura 13 muestra la distribución de partículas a partir de las medidas de DLS.

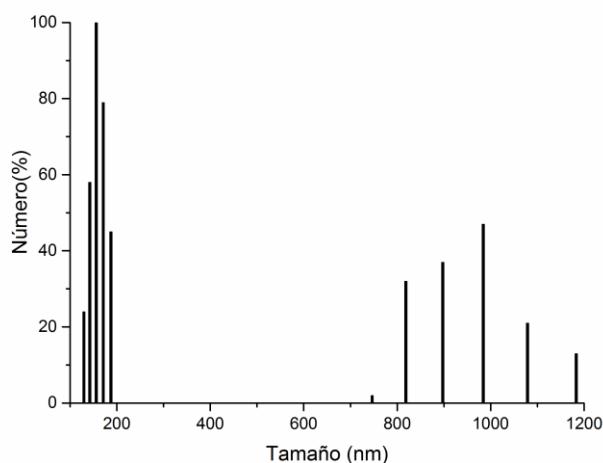


Figura 13. Tamaño de partícula de NPsFe.

A la vista de la figura 13 se puede decir que existe una doble distribución de las nanopartículas de hierro. Por un lado partículas inferiores a 200 nm y por otro lado agrupaciones más grandes centradas en 1000 nm. Este estudio se complementa con una imagen mediante el TEM de las nanopartículas, figura 14, en la que se observa que hay asociaciones de las nanopartículas en forma de racimos.

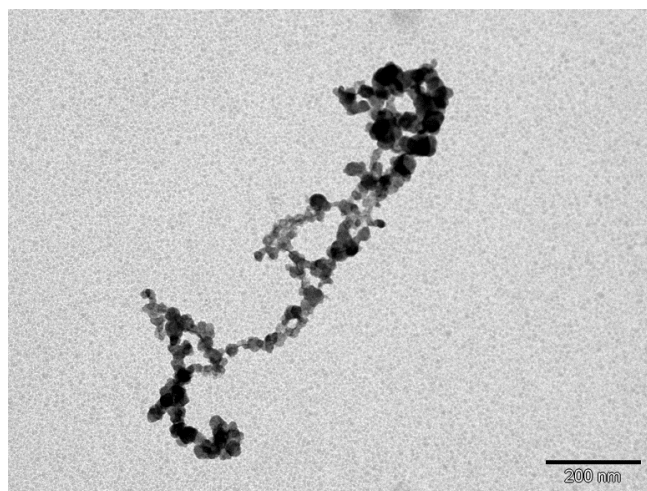


Figura 14. Imagen de las NPsFe mediante TEM.

La aparición de las dos distribuciones de la figura 13 se puede justificar mediante la imagen de TEM en la que se observan partículas de tamaño nanométrico que se unen dando lugar a agregados en forma de racimos de gran tamaño, que podemos asignar a con la distribución centrada en 1000 nm que se observa en el DLS.

4.2. Síntesis de nanopartículas de plata:

La síntesis de nanopartículas de plata (NPsAg) se lleva a cabo por un lado en medio acuoso y por otro lado en medio amoniacal, para observar las velocidades de formación así como la estabilidad de las partículas formadas.

4.2.1. Síntesis en medio acuoso:

En este tipo de síntesis se evalúa la velocidad de formación y la estabilidad de las nanopartículas variando parámetros como concentración de plata y la síntesis asistida por microondas.

Las nanopartículas sintetizadas, mezclando volúmenes iguales de extracto y de AgNO_3 0,1M, se caracterizan en primer lugar haciendo un espectro UV-VIS, figura 15.

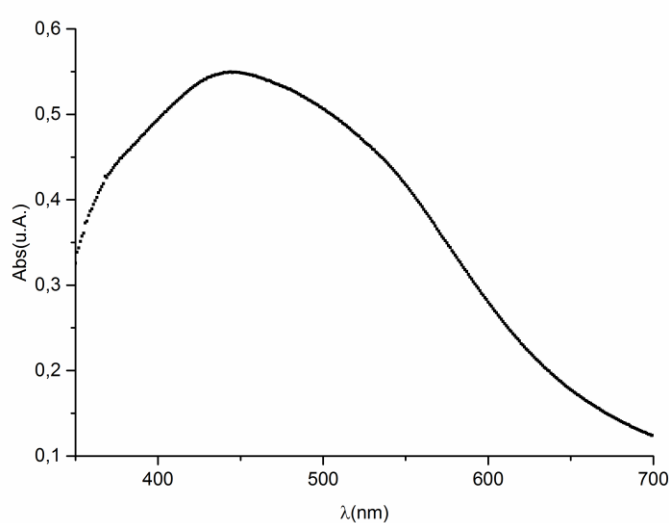


Figura 15. Espectro UV-VIS de NPsAg en medio acuoso con AgNO_3 0,1M.

Tras observar el espectro UV-VIS se comprueba que el máximo se localiza aproximadamente a $\lambda=440$ nm. No se realiza un calibrado de estas nanopartículas ya que a medida que transcurre el tiempo el color de la mezcla se intensifica. Por ello se realiza un seguimiento cinético, figura 16, para observar esa evolución del color.

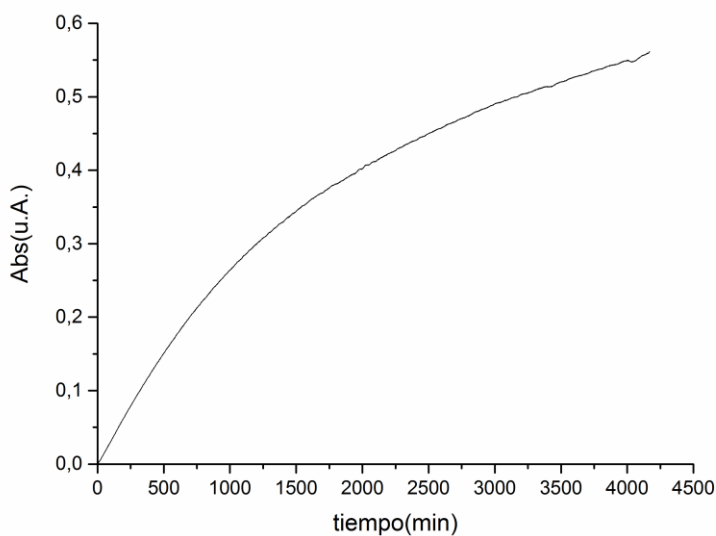


Figura 16. Cinética mediante UV-VIS de NPsAg en medio acuoso con AgNO_3 0,1M a $\lambda=440$ nm.

A la vista de este estudio cinético se puede decir que no se ha alcanzado la formación completa de las nanopartículas de plata dado que tras 4500 minutos la absorbancia sigue aumentando progresivamente.

Otra caracterización de la mezcla de nanopartículas de plata, empleando AgNO_3 0,1M para su formación, fue el seguimiento cinético de la turbidez.

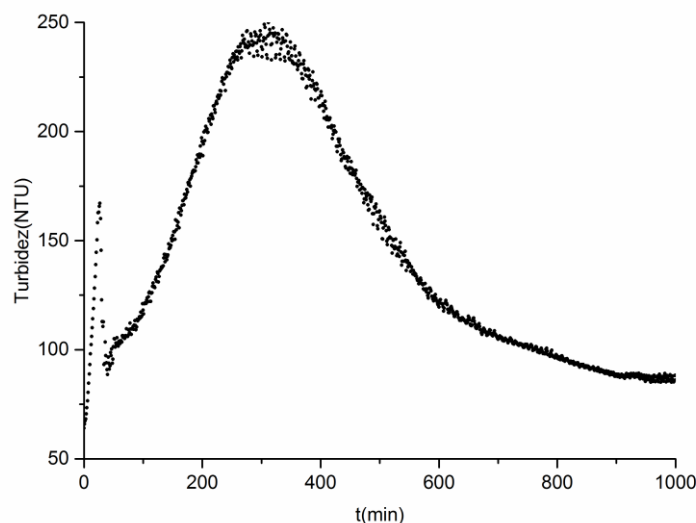


Figura 17. Cinética seguida por turbidez de NPsAg mezcla 1:1 AgNO_3 0,1M.

La formación de partículas de plata es un proceso lento, como se ve en la figura 17. Inicialmente cuando se realiza la mezcla la cantidad de partículas en suspensión va aumentando, llegándose a un máximo transcurridos los primeros 300 minutos. A partir de ese momento, se produce un decrecimiento progresivo de la turbidez hasta volver a alcanzar valores similares a los iniciales. Esto podría indicar que las partículas de plata se van formando y que con el paso del tiempo se agregan y decantan en el fondo de la disolución en forma de precipitado de color naranja.

A continuación se realiza un análisis del tamaño de partícula obtenido para las nanopartículas de plata sintetizadas empleando AgNO_3 0,1M.

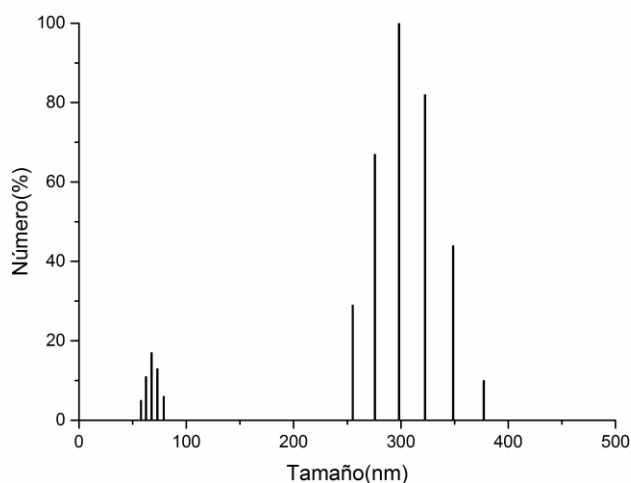


Figura 18. Tamaño de partícula NPsAg con $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ 0,1M.

La figura 18 muestra una doble distribución de los tamaños de partícula, igual que en el caso de las nanopartículas de hierro. Por una parte se observan partículas pequeñas en torno a los 60 nm y por otra parte partículas más grandes centradas en 300 nm. Esto coincide con la imagen obtenida mediante TEM, figura 19, en la que se observan nanopartículas de plata de pequeño tamaño agregadas entre sí formando racimos.

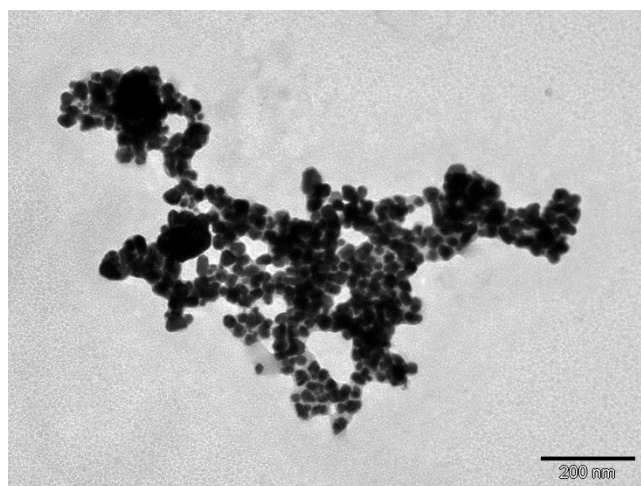


Figura 19. Imagen de las NPsAg mediante TEM.

Estos racimos de mayor tamaño serían los que decanten más fácilmente conduciendo a la disminución de la turbidez que se observa en la figura 17. El seguimiento de las nanopartículas en función del tiempo se puede observar a partir de las curvas de distribución de tamaño obtenidas mediante la técnica DLS.

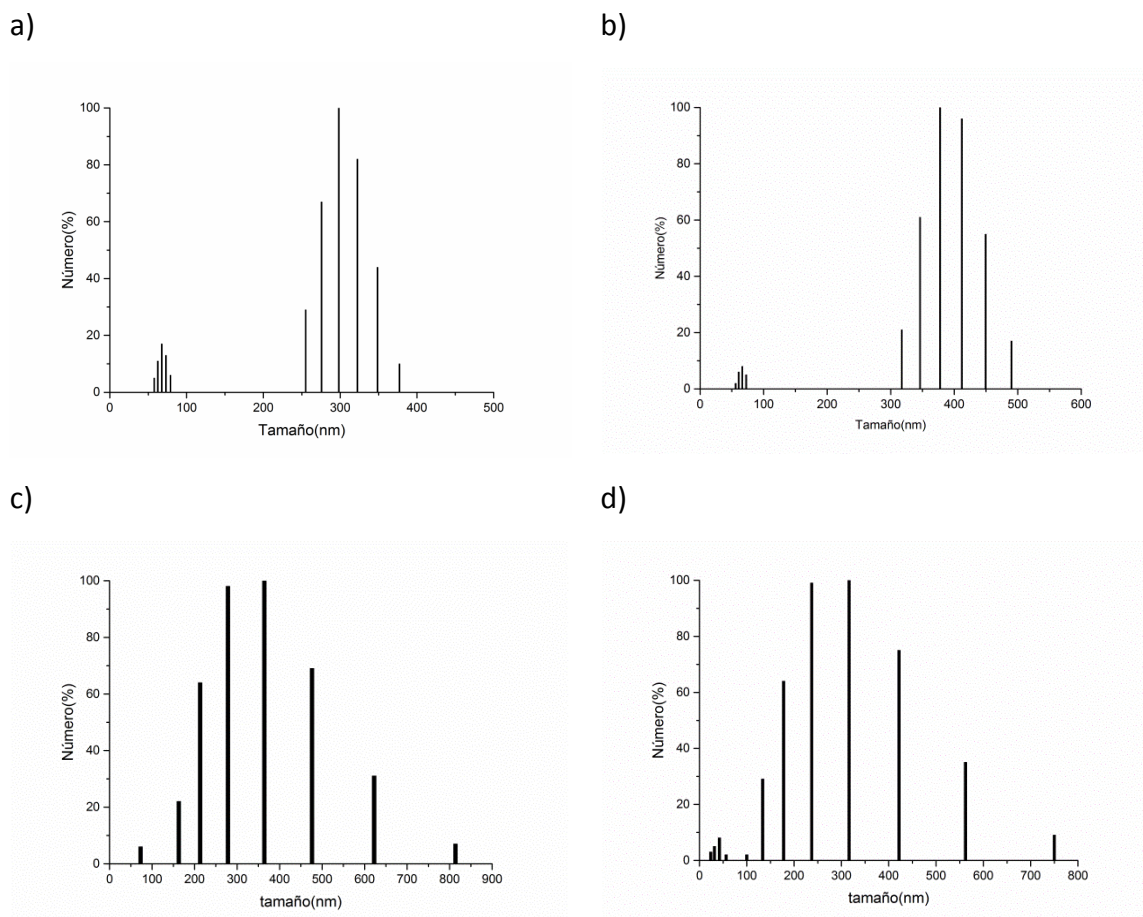


Figura 20. Tamaño de partícula de las NPsAg con AgNO₃ 0,1M tras a) 5 horas b) 24 horas c) 96 horas d) 336 horas.

A la vista de las figuras, se puede decir que hay dos distribuciones una centrada en los 70 nm y otra en torno a los 400 nm y que el paso del tiempo no afecta al tamaño de partícula dado que esas distribuciones se mantienen transcurridas más de 300 horas.

Además de observar el efecto que tiene el paso del tiempo en la estabilidad de las nanopartículas sintetizadas empleando AgNO₃ 0,1M, se estudia el efecto que tiene la variación en la concentración del catión plata(I), empleando AgNO₃ 0,01M para su formación.

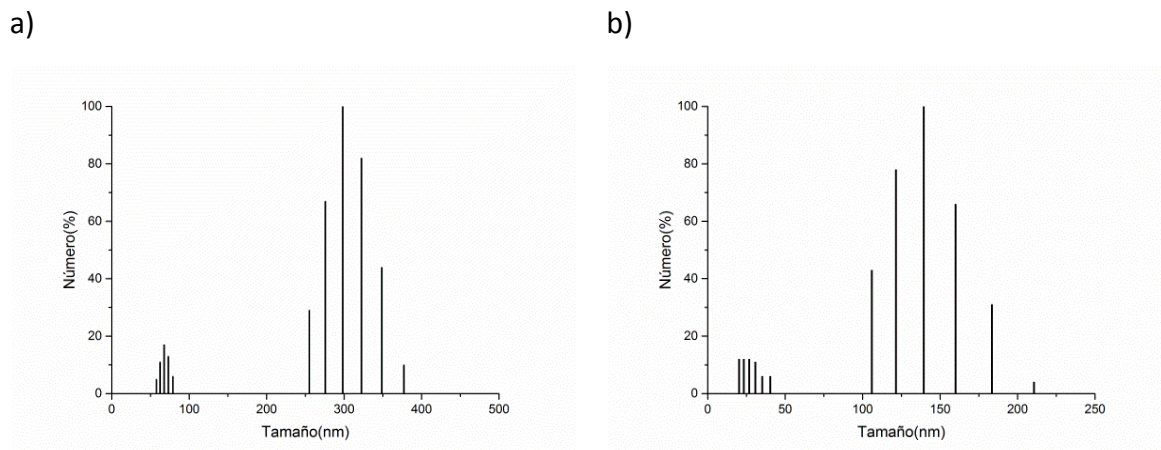


Figura 21. Tamaño de partícula de las NPsAg con a) AgNO_3 0,1M y b) AgNO_3 0,01M.

La figura 21 b) muestra el diagrama DLS para las NPsAg obtenidas a partir de AgNO_3 0,01M. Se observa también una doble distribución de tamaños centrados en 25 nm y 130 nm. El empleo de una disolución más diluida conduce a tamaños de partícula más pequeños como se ve comparando con la distribución de AgNO_3 0,1M, figura 21 a).

La síntesis de nanopartículas de plata mediante el uso de extractos vegetales como agentes reductores y estabilizantes, se puede acelerar mediante la síntesis asistida por microondas, este proceso es instantáneo y en unos pocos segundos se observa la formación de una disolución de color naranja intenso que indica la formación de nanopartículas³⁵.

Para analizar el efecto que tiene este método de síntesis sobre el tamaño de partícula formado se analiza el tamaño de partícula de las partículas recién formadas y tras 24 horas de su formación ,figura 22.

³⁵ Hebbalalu, D., et al. (2013). "Greener techniques for the synthesis of silver nanoparticles using plant extracts, enzymes, bacteria, biodegradable polymers, and microwaves." *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 1(7): 703-712.

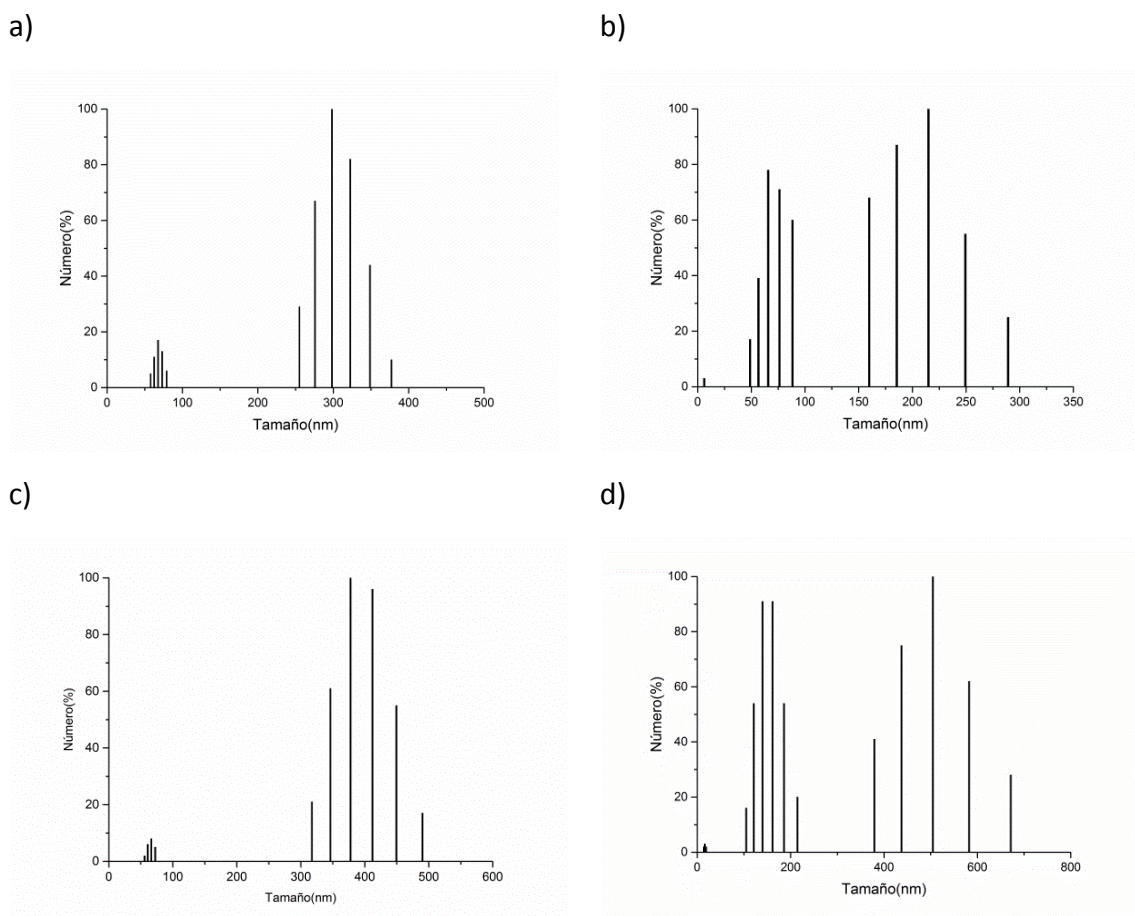


Figura 22. Tamaño de partícula de NPsAg con AgNO_3 0,1M mediante a) síntesis directa tras 5 horas, b) síntesis asistida por microondas tras 5 horas, c) síntesis directa tras 24 horas y d) síntesis asistida por microondas tras 24 horas.

La síntesis asistida por microondas de la disolución de AgNO_3 0,1M, figura 22 b), muestra una doble distribución como en el caso de la síntesis directa. Esta distribución corresponde por un lado con partículas pequeñas en torno a 75 nm y por otro lado a partículas más grandes centradas en 225 nm. Al comparar con los resultados de la síntesis mediante mezcla directa, figura 22 a), se observa que, aunque haya dos distribuciones de tamaños ligeramente inferiores, la síntesis de microondas proporciona una mayor cantidad de nanopartículas de menor tamaño. A pesar de ello, estas nanopartículas de pequeño tamaño evolucionan rápidamente con el tiempo agregándose, dando lugar a distribuciones centradas en 150 nm, a diferencia de la otra síntesis en la únicamente se agregan las partículas de mayor tamaño. Finalmente, se puede decir que la síntesis asistida por microondas no es recomendable cuando se quieren obtener

nanopartículas de pequeño tamaño que se mantengan estables, pues probablemente se dificulte que la materia orgánica se enlace a las nanopartículas y realice la función de estabilización.

4.2.2. Síntesis en medio amoniacal:

En este tipo de síntesis se evalúa la formación de las nanopartículas en medio amoniacal ya que actúa como estabilizante mediante la formación del catión $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, de este modo, la reducción de la plata se hace lentamente y se consiguen nanopartículas de menor tamaño³⁶. Para esta síntesis se realizaron ensayos variando la concentración de plata y la cantidad de extracto de eucalipto.

En primer lugar se realizó un espectro UV-VIS de las nanopartículas obtenidas mediante esta síntesis. El espectro UV-VIS de las NPsAg en medio amoniacal revela una banda de absorción diferente a la obtenida en medio acuoso, figura 23. Mientras que la banda correspondiente al medio acuoso es muy ancha, la obtenida en el medio amoniacal es ligeramente más estrecha, no obstante, en las dos se observa el máximo de absorción a 440 nm.

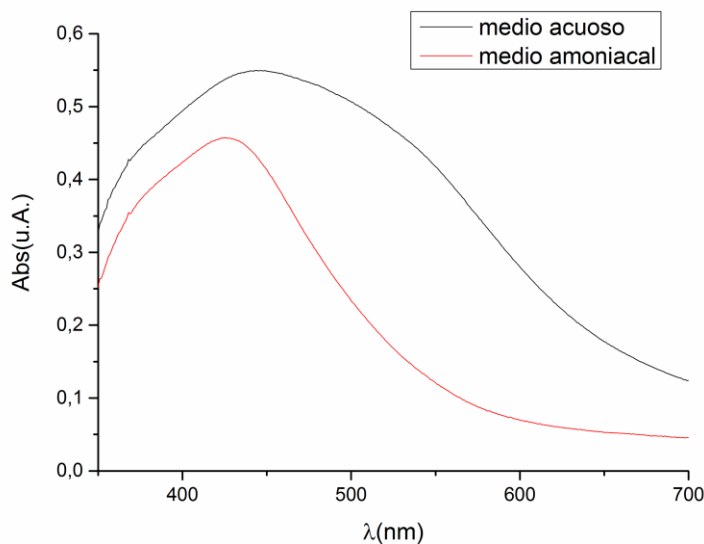


Figura 23. Comparación de los espectros UV-VIS de las NPsAg obtenidas en diferentes medios con AgNO_3 0,1M.

³⁶ Chandran, S. P., et al. (2006). "Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using Aloe vera plant extract." *Biotechnology Progress* 22(2): 577-583.

La figura 24 muestra los resultados del análisis DLS de la distribución de NPsAg en medio amoniacal en función del tiempo.

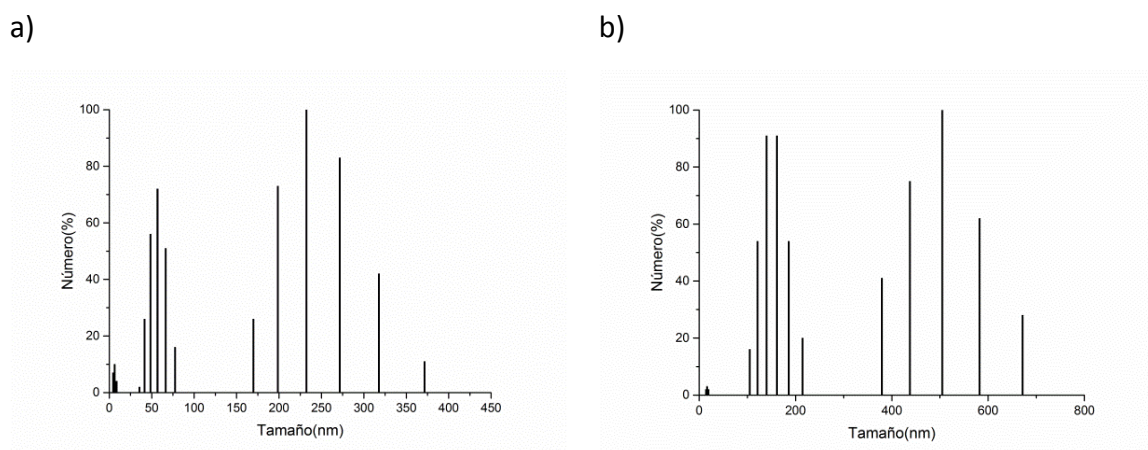


Figura 24. Tamaño de partícula de NPsAg con $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ 0,1M mediante a) síntesis con amoniac tras 5 horas y b) síntesis con amoniac tras 48 horas.

Las nanopartículas de plata sintetizadas con amoniac proporcionan tamaños de partícula menores que en el caso de la síntesis directa, figura 18, y además de presentar las dos distribuciones en torno a 60 nm y a 250 nm, hay que destacar la aparición de una tercera distribución de nanopartículas más pequeñas situada en torno a los 10 nm. Esto se debe, tal y como establecía la referencia bibliográfica citada anteriormente, a que en medio amoniacal se produce la reacción de formación del catión complejo diamminoplatá(I)¹⁵ (1).

La formación de este catión favorece que la reducción de la plata para formar las nanopartículas sea más lenta. Esta disminución de la velocidad de la reacción se puede relacionar con la formación de partículas de pequeño tamaño porque, como las partículas se forman de manera paulatina, se evita su aglomeración dando lugar a tamaños de partícula inferiores. En cambio cuando no existe amoniac en el medio de reacción, al no existir dicho complejo, se producen más aglomeraciones entre partículas recién formadas que tienen como resultado el aumento del tamaño de partículas.

Por otro lado, la estabilidad de las partículas en medio amoniacal empeora respecto a la síntesis directa dado que se observan incrementos de tamaño de las distribuciones centradas en 60 nm y 230 nm que, después de 48 horas, se sitúan en 150 nm y 500 nm.

A través de estos datos experimentales se puede decir que las propiedades estabilizantes tanto del extracto de eucalipto como del medio amoniacal, no son suficientes para mantener las nanopartículas

mucho tiempo en suspensión sin que se produzca la agregación, por tanto sería necesario estudiar la adición de agentes estabilizantes externos.

Para continuar el estudio de la formación de nanopartículas de plata en los diferentes medios, se realiza el seguimiento de la turbidez en dos mezclas de reacción con la misma composición de reactivos, una en medio acuoso y otra en medio amoniacal, figura 25 y 26.

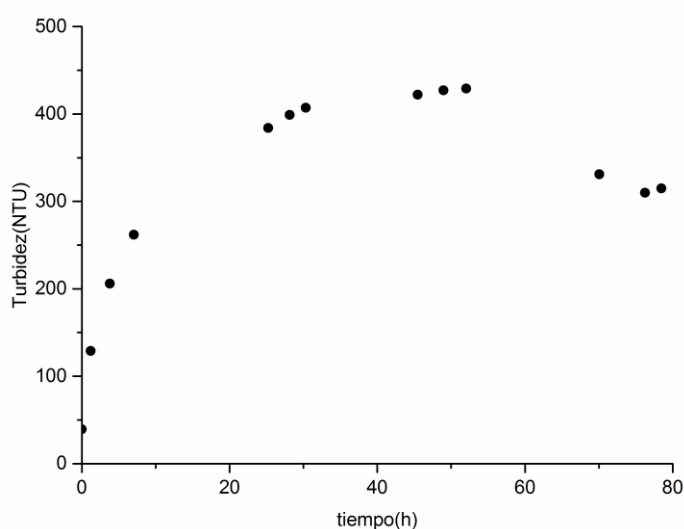


Figura 25. Estudio cinético de la turbidez de la mezcla de NPsAg en medio acuoso con $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ 0,01M.

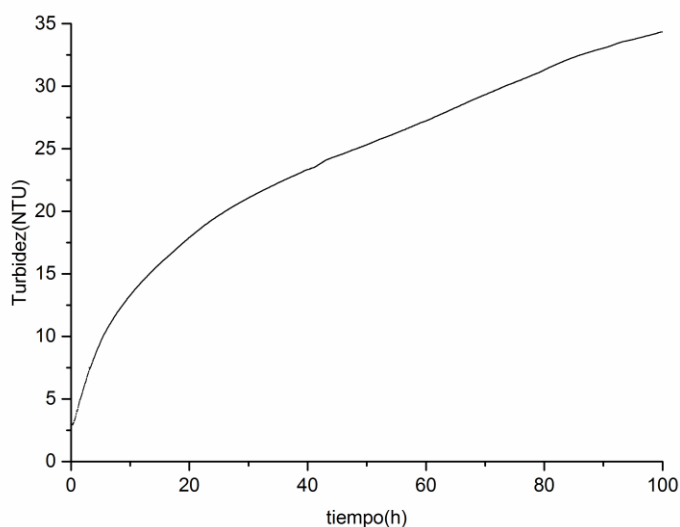


Figura 26. Estudio cinético de la turbidez de la mezcla de NPsAg en medio amoniacal con $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ 0,01M.

A la vista de las figuras 25 y 26 se puede decir que la velocidad de la reacción de formación de las nanopartículas de plata es mucho más lenta en el caso de la mezcla en medio amoniacal. Mientras que la mezcla en medio acuoso alcanza un máximo de formación a las 50 horas y posteriormente reduce la turbidez hasta estabilizarse, la mezcla en medio amoniacal pasado el doble de tiempo no experimenta ningún cambio de tendencia y sigue aumentando paulatinamente. Este hecho se basa en la formación del complejo amoniacal de plata como se comentó anteriormente, que provoca la disminución de la velocidad de reducción de la plata y hace que la formación de las nanopartículas tarde hasta semanas en completarse.

Por otro lado, también cabe destacar que la turbidez de las mezclas en medio acuoso es mucho más elevada, en torno a los 400 NTU (unidades nefelométricas de turbidez), que en medio amoniacal donde apenas se alcanzan los 40 NTU. Esto puede deberse a que, tras añadir amoníaco al extracto de eucalipto se genera un medio básico fuerte que solubiliza ácidos orgánicos presentes en dicho extracto, hecho que se observa experimentalmente ya que al añadir amoníaco sobre el extracto de eucalipto se produce el cambio de la disolución de color verdosa y ligeramente turbia a color naranja y transparente. Por tanto, como la solubilidad de los ácidos orgánicos proporciona que existan mayores interacciones entre las nanopartículas y la materia orgánica, se producen partículas de menor tamaño en medio amoniacal que en medio acuoso. Las imágenes del TEM, figura 27 a) y b), pueden justificar esta afirmación pues mientras que en medio amoniacal las partículas se observan dispersas, en medio acuoso la imagen muestra que se producen asociaciones en forma de racimo.

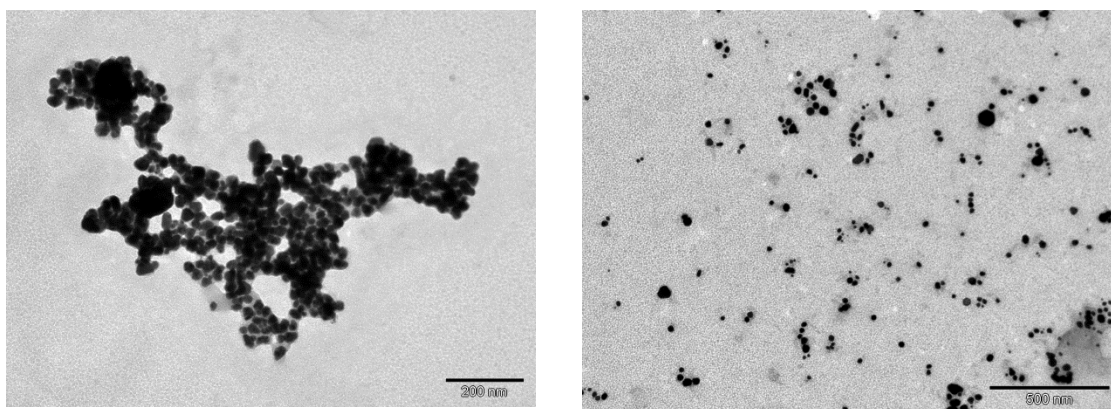


Figura 27. Imágenes de NPsAg mediante TEM a) medio acuoso y b) medio amoniacal.

Tras observar que la formación de tamaños pequeños de nanopartículas de plata se consigue empleando concentraciones de AgNO_3 bajas y que en medio amoniacal se lleva a cabo una formación

mucho más lenta, se estudia la influencia de la cantidad de extracto de eucalipto. Para este estudio se realizan mezclas con una cantidad fija de AgNO_3 0,01M y aumentando la cantidad de extracto en medio amoniacal.

En primer lugar se realiza un espectro UV-VIS para observar si existen diferencias al variar la cantidad de extracto en la absorbancia de las muestras, figura 28.

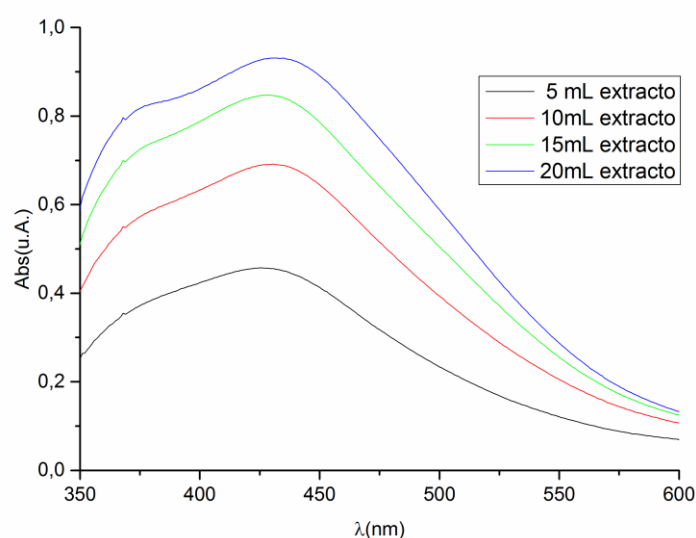
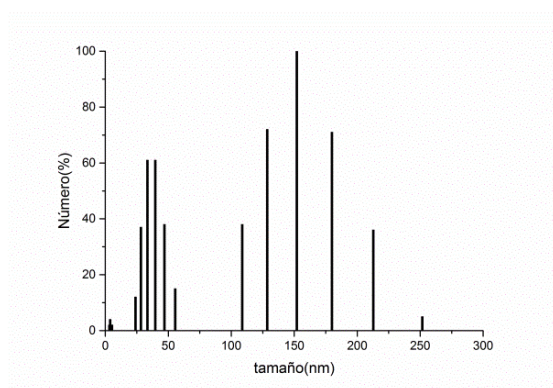


Figura 28. Estudio de la variación de la cantidad de extracto de eucalipto mediante espectros UV-VIS con AgNO_3 0,01M.

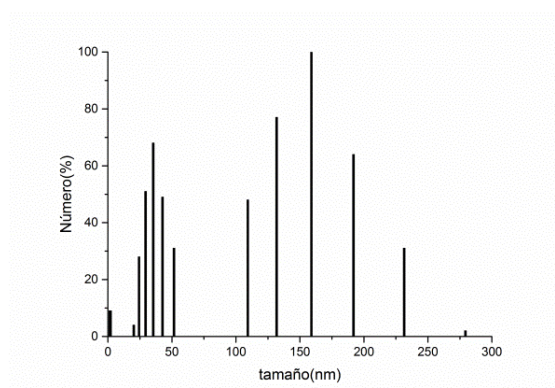
La figura 28 muestra que un aumento de la concentración de extracto incrementa el máximo de absorción de la mezcla de nanopartículas de plata. Este fenómeno se debe a que al añadir mayor cantidad de extracto de eucalipto hay más polifenoles, que son los principales componentes que favorecen la reducción de la plata⁶, y como consecuencia se produce una mayor formación de nanopartículas.

Este efecto se estudia también mediante el análisis del tamaño de partícula como se puede ver en la figura 29. En ella se observa fácilmente que un aumento de la cantidad de extracto de eucalipto disminuye notablemente el tamaño de las nanopartículas de plata sintetizadas y que sigue habiendo una tercera distribución en torno a los 10 nm.

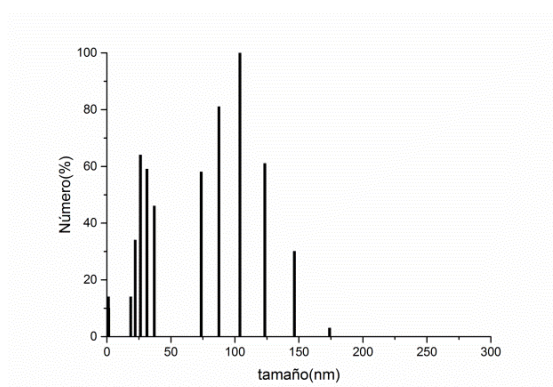
a)



b)



c)



d)

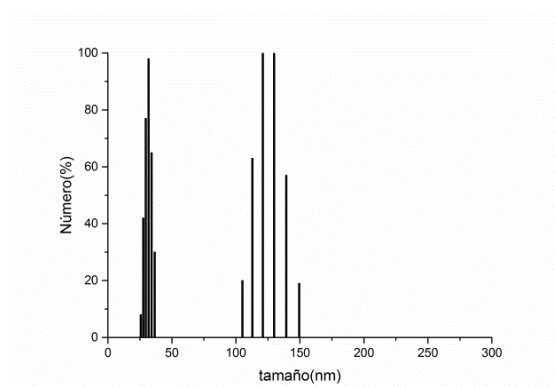


Figura 29. Distribución de las NPsAg en medio amoniacal con AgNO_3 0,01M y con diferentes volúmenes de extracto de eucalipto a) 5 mL, b) 10 mL, c) 15 mL y d) 20 mL.

Ese incremento de nanopartículas de pequeño tamaño se refleja en las imágenes TEM de la figura 30.

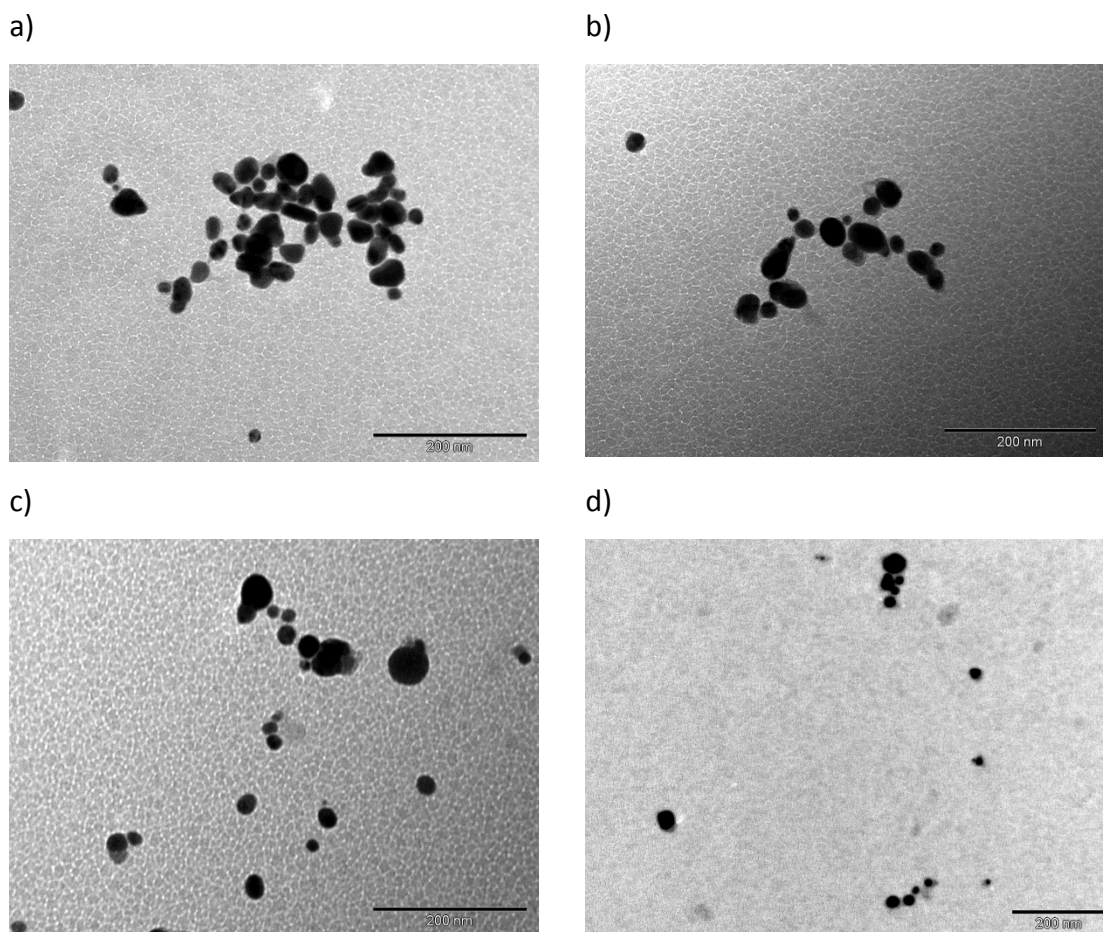


Figura 30. Imágenes de NPsAg en medio amoniacal mediante TEM con AgNO_3 0,01M y con volúmenes de extracto de eucalipto a) 5mL b) 10mL c) 15mL y d) 20mL.

En ellas se puede observar que a medida que se aumenta la cantidad de extracto se evita la aglomeración de las partículas, obteniendo nanopartículas de plata aisladas.

Tras observar que existe diferencia en la cantidad de extracto de eucalipto empleado en la síntesis, se realiza un estudio cinético siguiendo la turbidez de las muestras para conocer la velocidad de formación de las nanopartículas de plata, figura 31.

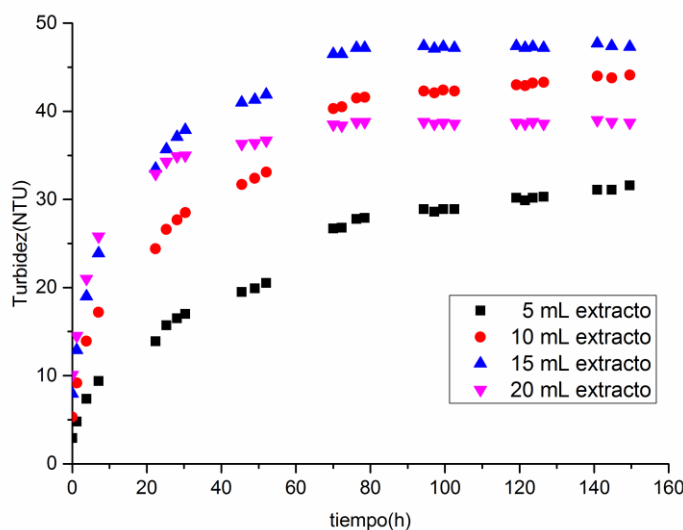


Figura 31. Estudio cinético de la turbidez de las NPsAg variando cantidad de extracto y con AgNO_3 0,01M.

El gráfico muestra un aumento de la turbidez inicial conforme se incrementa la cantidad de extracto y, tras avanzar el tiempo, se alcanza un máximo. Este máximo se produce tras las 100 horas en todas las mezclas menos en la que tiene menor cantidad de extracto de eucalipto que tarda más tiempo. Pasado ese tiempo, la turbidez de todas las muestras se estabiliza indicando que la mezcla de las nanopartículas de plata es razonablemente estable. Esta mayor estabilidad es debido a que el aumento de materia orgánica es ahora suficiente para impedir la agregación de las partículas, por eso, son más dispersas y se mantienen en disolución.

Finalmente, se puede concluir de todos estos análisis que una disminución de la concentración de plata, en medio amoniacal, empleando altas cantidades de extracto de eucalipto da lugar a la formación paulatina de una mezcla de nanopartículas de plata aisladas y estables.

4.3. Eliminación del colorante azul de bromotimol:

Los estudios de eliminación del ABT se llevaron a cabo mediante ensayos de adsorción y aplicación del método Fenton. El seguimiento de los resultados se hace mediante medidas espectrofotométricas siguiendo la variación de la absorbancia del reactivo a la longitud de onda del máximo. Para ello se realizó un espectro UV-VIS y se escogió dicha longitud de onda, figura 32.

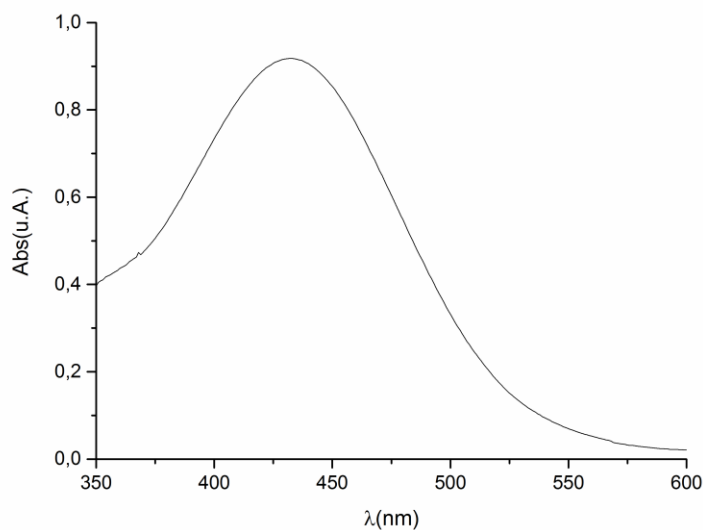


Figura 32. Espectro UV-VIS del colorante azul de bromotimol [ABT]=80 mg/L.

Una vez localizada la longitud de onda de trabajo, $\lambda=430\text{nm}$, se hizo un calibrado para observar si se cumple la ley de Lambert-Beer (24).

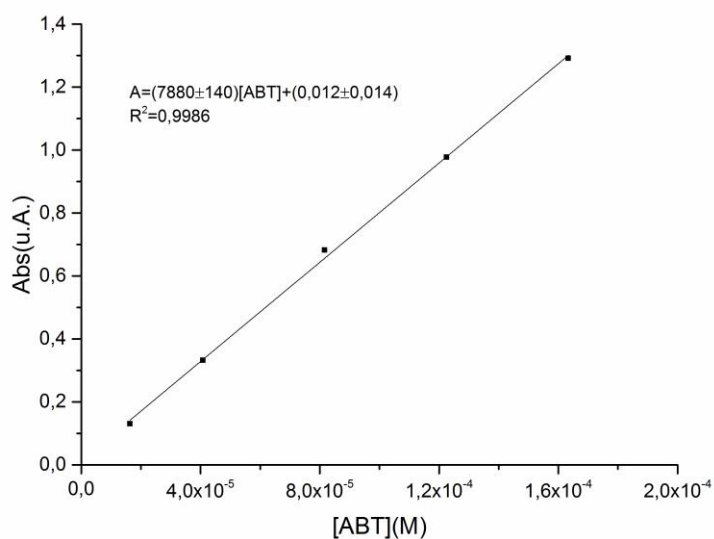


Figura 33. Calibrado de azul de bromotimol a $\lambda=430\text{ nm}$.

Una vez obtenida la relación lineal entre la concentración de colorante y la absorbancia a la longitud de onda de trabajo, es posible calcular su coeficiente de extinción molar, $\epsilon = 7880 \pm 140\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

4.3.1. Medidas de adsorción:

La primera prueba para la eliminación del contaminante se realizó mediante medidas de adsorción. Para este ensayo se pusieron en contacto directo las nanopartículas, sintetizadas anteriormente, con el colorante para observar si se produce la eliminación mediante la adsorción del ABT a la superficie de dichas nanopartículas.

El estudio cinético de la adsorción del colorante a las nanopartículas se muestra en la figura 34.

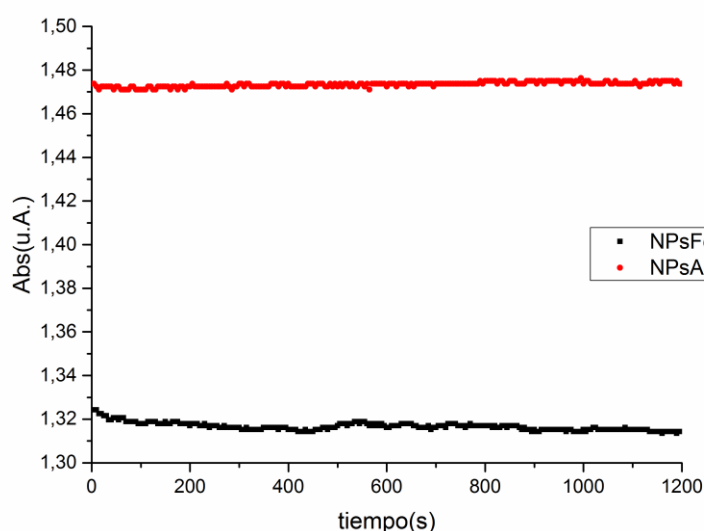


Figura 34. Estudio de la eliminación del colorante ABT mediante la adsorción del mismo a las nanopartículas sintetizadas por mezcla directa 1:1 empleando 30 μ L de ellas y [ABT]=100 mg/L.

La absorbancia no se modifica con el transcurso del tiempo en ninguno de los dos ensayos, por lo que podemos decir que no produjo la eliminación del colorante mediante adsorción. Además, como las nanopartículas de plata y el Fe(III) tienen un máximo de absorción en esa zona es posible que interfieran en la medida y no se pueda determinar la concentración de ABT con eficacia. Este hecho se puede observar en esta figura ya que la absorbancia en el caso de las NPsAg es mayor que en el caso de las NPsFe pues, como se observó anteriormente en la caracterización, las primeras presentan una banda de absorción intensa en la región de los 440 nm.

Finalmente se puede decir que el método de eliminación del colorante por medidas de adsorción no es eficaz y como consecuencia se rechaza y se busca un nuevo método para la eliminación del contaminante.

4.3.2. Método Fenton:

4.3.2.1. Nanopartículas de hierro:

El método Fenton es una buena solución para llevar a cabo la degradación de colorantes orgánicos. Este método se basa en la descomposición de la materia orgánica a CO_2 y H_2O mediante la reacción con radicales libres, que se generan empleando peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , en presencia de hierro³⁷. Para el estudio cinético de la degradación del colorante mediante el método Fenton se realizan ensayos variando la concentración de peróxido de hidrógeno, colorante y nanopartículas de hierro³⁸.

El estudio de la variación de la concentración de peróxido de hidrógeno se muestra en la figura 35 utilizando una concentración de colorante de $96 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $30 \text{ }\mu\text{L}$ de la disolución de nanopartículas de hierro generada por síntesis directa.

³⁷ Njagi, E. C., et al. (2011). "Biosynthesis of iron and silver nanoparticles at room temperature using aqueous sorghum bran extracts." *Langmuir* **27**(1): 264-271.

³⁸ Hoag, G. E., et al. (2009). "Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols." *Journal of Materials Chemistry* **19**(45): 8671-8677.

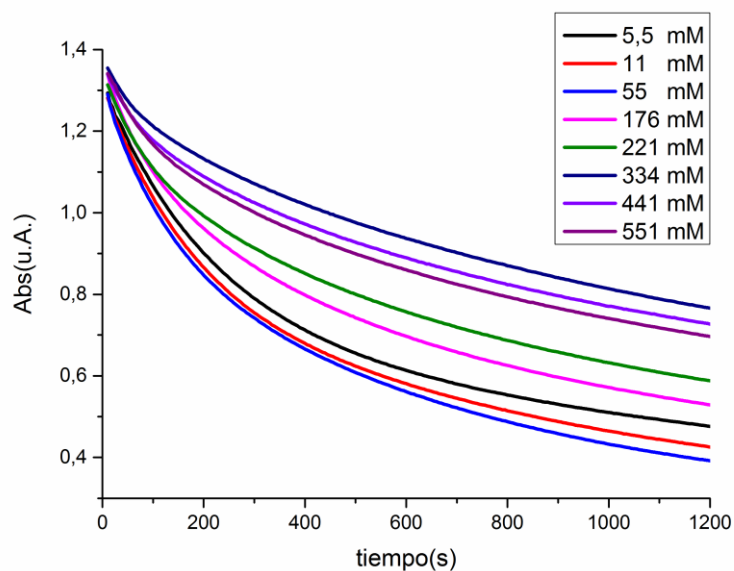


Figura 35. Estudio de la eliminación del colorante azul de bromotimol mediante el método Fenton variando la concentración de peróxido de hidrógeno y $[ABT]=96 \text{ mg/L}$ y $V_{NPsFe}=30 \text{ }\mu\text{L}$.

En primer lugar, se estudia la relación que existe entre la concentración de peróxido de hidrógeno y la velocidad inicial de la reacción de eliminación del colorante, figura 36.

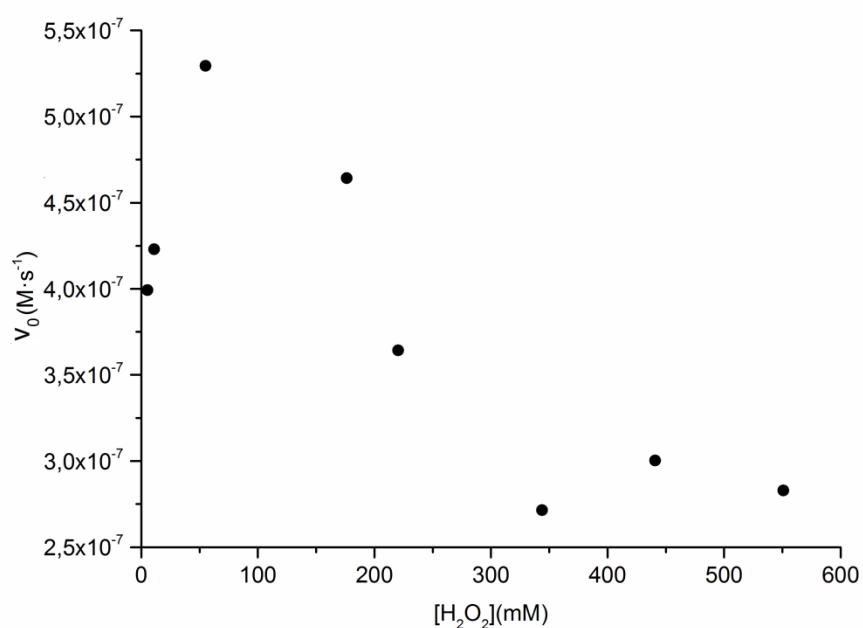


Figura 36. Variación de la velocidad inicial de la reacción de eliminación del colorante para diferentes concentraciones de H₂O₂.

Como se puede ver en la gráfica, no existe una relación clara entre la velocidad inicial y la concentración de peróxido. Se observa que pequeñas concentraciones de peróxido aumentan la velocidad de la reacción hasta un punto en el que un aumento de esta reduce la velocidad de la eliminación del contaminante a la mitad.

Los datos experimentales muestran un máximo relativo en la velocidad de la reacción de eliminación del colorante a bajas concentraciones de peróxido de hidrógeno. Este fenómeno se debe a que a altas concentraciones, los radicales generados por el peróxido de hidrógeno al intervenir en tantas etapas radicalarias, en vez de reaccionar con el contaminante (6) y (7) pueden reaccionar entre ellos generando de nuevo el H_2O_2 (4) (5), dando lugar a un proceso de autoinhibición.



Esto hace que se establezca una concentración de peróxido de hidrógeno, 176 mM, para el resto de ensayos dado que se corresponde con la zona de velocidad elevada.

Una vez que se elige la concentración de peróxido de hidrógeno para la eliminación del colorante se realizan ensayos variando la concentración de azul de bromotimol, utilizando concentración de peróxido de hidrógeno 176 mM y 30 μ L de la disolución de nanopartículas de hierro, figura 37.

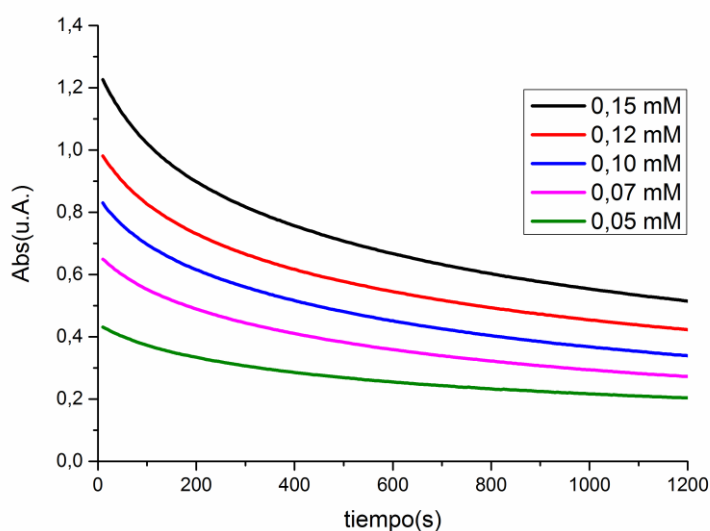


Figura 37. Estudio de la eliminación del colorante azul de bromotimol mediante el método Fenton variando la concentración del mismo y $[H_2O_2]=176$ mM y $V_{NPSFe}=30$ μ L.

Una disminución en la concentración de colorante reduce la velocidad de la reacción, por lo que se establece una relación entre la velocidad inicial y la concentración de colorante.

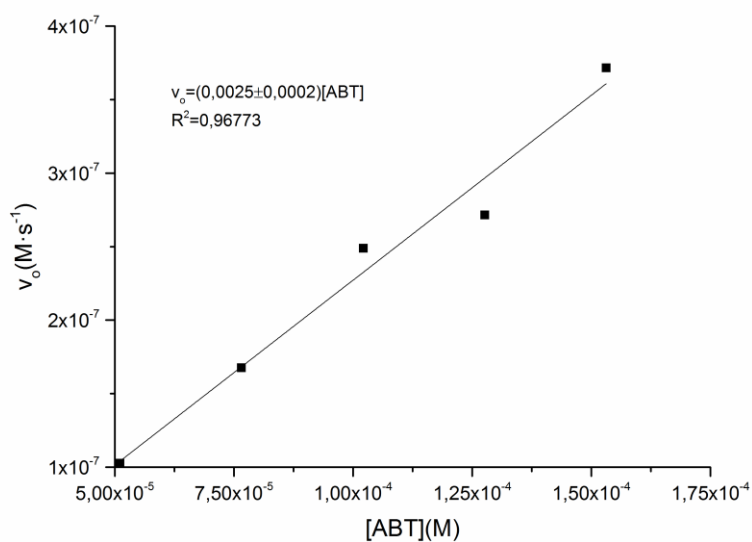


Figura 38. Variación de la velocidad inicial de la reacción para diferentes concentraciones de ABT.

A diferencia del caso anterior, la figura 38 muestra que la velocidad inicial está relacionada con la concentración de colorante de forma lineal. De tal modo que empleando el método de aislamiento, en el

cual se supone que las concentraciones de reactivos no varían y se pueden englobar en una constante, k_{obs} , la ecuación de velocidad sería: $v_0 = k_{obs}[X]_0$, en la cual la pendiente de la recta sería la propia k_{obs} y pasaría por el origen de coordenadas como es el caso de esta ecuación. De acuerdo con esta última expresión, es posible determinar la constante observada, cuyo valor ha sido, $k_{obs} = (0,0025 \pm 0,0002)s^{-1}$.

Finalmente se estudió la variación de la concentración de nanopartículas de hierro que actúan como catalizador en el proceso Fenton. Para ello se sigue empleando la misma concentración de peróxido de hidrógeno, 176 mM y la concentración de colorante $96 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, variando simplemente la cantidad de nanopartículas añadidas.

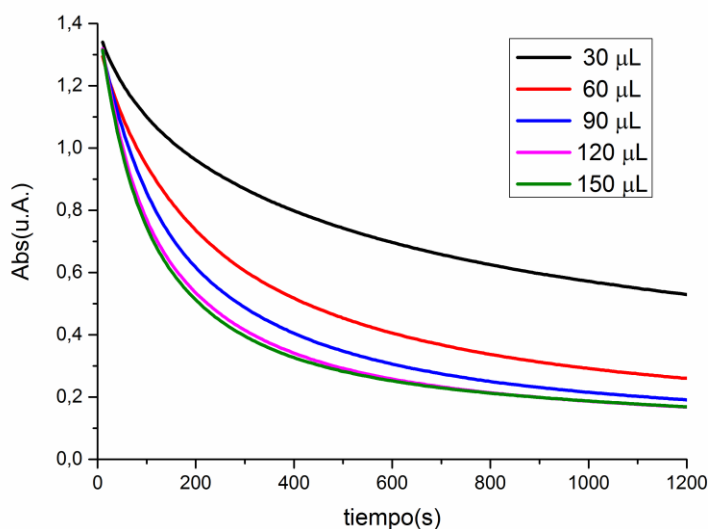


Figura 39. Estudio de la eliminación del colorante azul de bromotimol mediante el método Fenton variando la concentración de nanopartículas de hierro, $[\text{H}_2\text{O}_2]=176 \text{ mM}$ y $[\text{ABT}]=96 \text{ mg/L}$.

A la vista de la figura 39 se puede decir que un aumento de las nanopartículas de hierro incrementa la velocidad de la eliminación del colorante, sin embargo, este aumento no es continuo ya que al alcanzar un determinado punto por mucha cantidad que se añada no se consiguen variaciones significativas. A este punto le llamaremos punto de saturación y se puede observar de manera más precisa representando la velocidad inicial de la reacción frente a la concentración de nanopartículas de hierro, figura 40.

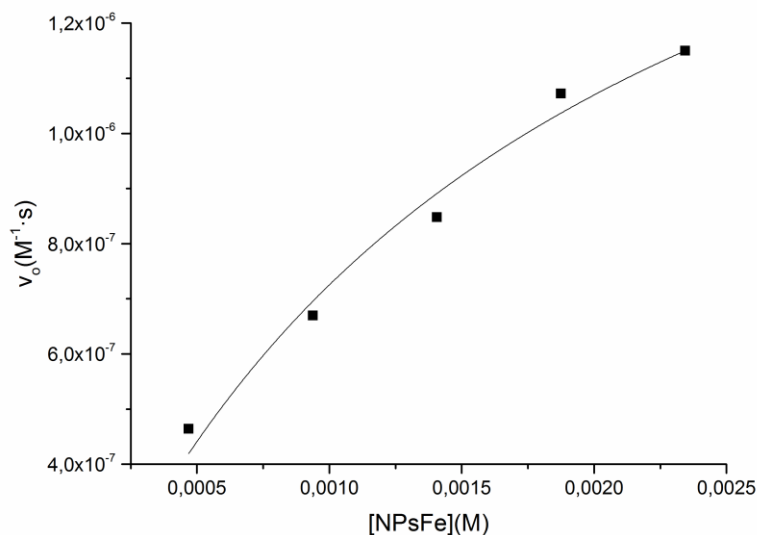


Figura 40. Variación de la velocidad inicial de la reacción para diferentes concentraciones de nanopartículas de hierro ajustado a la ecuación 25.

El gráfico muestra que no hay una relación lineal entre la velocidad inicial de la reacción de eliminación del colorante y la cantidad de nanopartículas, sin embargo, sí que existe una relación entre ambas magnitudes. Como indica la referencia bibliográfica³⁹, los datos experimentales se ajustan a la ecuación:

$$v_0 = \frac{k_1' [Fe]_0}{1 + k_2' [Fe]_0} \quad (25)$$

donde k_1' y k_2' son constantes de velocidad que incluyen una serie de constantes cinéticas procedentes de las multietapas del mecanismo radicalario del método Fenton.

$$k_1' = (21 \pm 3) 10^{-6} s^{-1} \quad k_2' = 550 \pm 130 M^{-1}$$

La ecuación de velocidad que resultaría tras el estudio cinético de la eliminación del azul de bromotimol sería la siguiente:

³⁹ Chang, M. W., et al. (2008). "Initial degradation rate of p-nitrophenol in aqueous solution by Fenton reaction." *Industrial and Engineering Chemistry Research* **47**(22): 8533-8541.

$$v_0 = \frac{k_1' [Fe]_0}{1 + k_2' [Fe]_0} [X]_0 \quad (27)$$

donde:

- k_1' y k_2' incluyen las reacciones en las que intervienen los radicales generados por el peróxido de hidrógeno.
- $[Fe]_0$ es la concentración de nanopartículas inicial que actúan como catalizador de la reacción.
- $[X]_0$ es la concentración de azul de bromotimol inicial que se elimina.

Cabe destacar que la ecuación de velocidad obtenida es una simple propuesta del mecanismo del método Fenton. Para la obtención de la verdadera ecuación de velocidad sería necesario el análisis de todos los reactivos, intermedios y productos de la reacción. Entre ellos destacarían el seguimiento del H_2O_2 utilizado como generador de los radicales, o el seguimiento del CO_2 generado como subproducto de la materia orgánica del contaminante.

4.3.2.2. Nanopartículas de plata:

El método Fenton se probó también en presencia de nanopartículas de plata para observar su acción catalítica en la degradación del azul de bromotimol, figura 41.

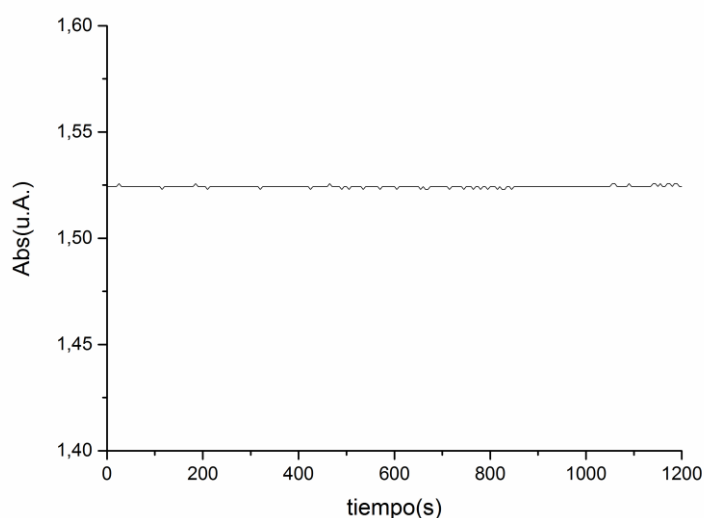


Figura 41. Estudio de la eliminación del colorante ABT mediante el método Fenton con nanopartículas sintetizadas por mezcla directa 1:1 empleando 30 μL de ellas, $[H_2O_2]=176$ mM y $[ABT]=100$ mg/L.

A la vista de la figura 41 se puede concluir que las nanopartículas de plata, a diferencia de las de hierro, no sirven como catalizadores de las reacciones tipo Fenton.

5. Conclusiones

5. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en este estudio se puede extraer las siguientes conclusiones:

- Se pueden obtener nanopartículas de hierro y de plata utilizando extracto de eucalipto como agente estabilizante y reductor.
- Los estudios de caracterización realizados muestran que la formación de las nanopartículas de hierro es inmediata, mientras que la de las de plata es un proceso más lento que puede llevar días e incluso semanas.
- Se ha observado que la síntesis asistida por microondas, a pesar de aumentar la velocidad de formación de los nanomateriales, favorece la agregación, por eso no resulta adecuada para la obtención de nanopartículas de pequeño tamaño.
- La obtención de nanopartículas de plata aisladas y de pequeño tamaño se ha conseguido mediante el uso de la sal de plata en bajas concentraciones, empleando como estabilizante un medio amoniacal e incrementando la cantidad de extracto empleado en la síntesis.
- Las nanopartículas sintetizadas presentan baja capacidad de adsorción para la eliminación del colorante en efluentes acuosos.
- Los experimentos en los que se llevó a cabo la reacción del método Fenton empleando nanopartículas de hierro como catalizador, muestran la gran eficacia de este proceso para descontaminar aguas con alto contenido en colorantes orgánicos como azul de bromotimol.

Conclusiones:

A partir dos resultados obtidos neste estudo pódense extraer as seguintes conclusións:

- Pódense sintetizar nanopartículas de ferro e prata utilizando extracto de eucalipto como axente estabilizante e reductor.
- Os estudos de caracterización realizados amosan que a formación das nanopartículas de ferro é inmediata, mentres que a das de prata é un proceso máis lento que pode levar días e incluso semanas.

- Observouse que a síntese asisitida por microondas, a pesares de aumentar a velocidade de formación de nanomateriais, favorece a agregación, por iso non resulta adecuada para a obtención de nanopartículas de pequeno tamaño.
- A obtención de nanopartículas de prata aisladas e de pequeno tamaño conseguíronse mediante o uso da sal de prata en baixas concentracións, utilizando como estabilizante un medio amoniacal e incrementando a cantidade de extracto empregado na síntese.
- As nanopartículas sintetizadas presentan baixa capacidade de adsorción para a eliminación do colorante en efluentes acuosos.
- Os experimentos nos que se levou a cabo a reacción do método Fenton empregando nanopartículas de ferro como catalizador, amosan a gran eficacia deste proceso para descontaminar augas con alto contido en colorantes orgánicos coma o azul de bromotimol.

Conclusions:

Obtained results show the following conclusions:

- The green synthesis of NPsFe and NPsAg was carried out using eucalyptus extract as a reducing and a stabilizer agent.
- Characterization studies show that the formation of NPsFe is an instantaneous process, while NPsAg synthesis is a slower process that can take days or even weeks.
- In spite of the increasing the rate of formation of NPs with microwave-assisted synthesis, this process is not appropriate because it promotes aggregation of the small particles.
- Isolated and small size silver nanoparticles were obtained using the silver salt at low concentrations, an ammonia medium as a stabilizer and increasing the amount extract in the synthesis.
- The results show the low capacity of synthesized nanoparticles for remediation of aqueous effluents by sorption process.
- Good results were obtained with Fenton method using iron nanoparticles as a catalyst for remediation of bromothymol blue in water.